

木材の染色機構

木材及びその成分の染色性と染料溶液の浸透性

誌名	森林総合研究所研究報告
ISSN	09164405
著者名	基太村, 洋子
発行元	森林総合研究所
巻/号	367号
巻号補足	
掲載ページ	p. 1-52
発行年月	1994年3月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター

Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



木材の染色機構

— 木材及びその成分の染色性と染料溶液の浸透性 —

基太村 洋 子⁽¹⁾

KITAMURA, Yoko: Mechanisms of wood dyeing

— Dyeing Properties of Wood and Wood Components
and Permeability of Dye Solutions —

要 旨：木材表面と立木の染色は古くから試みられていたが、木材染色に関する基礎的研究と木材内部の染色についての報告は、極めて少ない。

本報は、次の事項について研究した報告である。1. 木材構成成分の染色性については、木材の三大化学成分と木粉への各種染料の染着量を測定して染色性を調べた。その結果、各構成成分の染色性は、染料の種類によりそれぞれ異なることを明らかにした。リグニンは直接染料で染色されにくかったが、酸性染料、塩基性染料で染色できた。セルロース、ヘミセルロースは直接染料で染色されたが、酸性染料では全く染色されなかった。しかし、セルロースにトリメチルアンモニウム基を導入すると、酸性染料による染色性は著しく改善された。2. 木材構成組織の染色性についてみると、ウダイカンバの構成組織の染色性はそれぞれに特長をもち、それらが木材の質感の強調につながった。なお、木材及び各構成成分の染色性に及ぼす抽出成分の影響についても調べたが、その影響は大きくはなかった。3. 木材内部まで染色するためには、その木材が染料の浸透通路を備えていなければならない。しかし、木材がこの条件を備えていても、染料の浸透実験の結果、内部まで浸透しやすい染料は非常に少ないことが分かった。また、染料の浸透速度は染色条件の違いで非常に異なった。さらに、木材内部への染料の浸透は木材-染料、染料-溶媒、溶媒-木材の相互関係で決定されることが分かった。従って、木材染色の良否は以上の相互関係で変化することが明らかになった。

目 次

1 緒 言	2
2 木材構成成分の染色性	4
2.1 セルロース、ヘミセルロース、リグニンの染色性	5
2.1.1 実 験	5
2.1.2 結果及び考察	6
2.2 木材セルロース及び木材の改質による染色性の変化	10
2.2.1 実 験	10
2.2.2 結果及び考察	13
2.3 結 論	16
3 木材構成組織の染色性	16

3.1 木材構成要素の染色性	16
3.1.1 実 験	16
3.1.2 実験及び考察	18
3.2 抽出処理による染色性への影響	19
3.2.1 実 験	19
3.2.2 結果及び考察	20
3.3 染料溶液の浸透経路	20
3.4 染色に適した木材の特性	22
3.5 結 論	25
4 木材用染料の浸透性	28
4.1 浸透性染料の選定	28
4.1.1 実 験	28
4.1.2 結果及び考察	30
4.2 染料分子の木材組織への浸透と拡散	37
4.2.1 実 験	37
4.2.2 結果及び考察	41
4.3 溶媒の種類と染料の浸透	42
4.3.1 実 験	42
4.3.2 結果及び考察	44
4.4 染料溶液の浸透速度	45
4.4.1 実 験	45
4.4.2 結果及び考察	45
4.5 結 論	46
5 総 括	47
謝 辞	48
引用文献	49
Summary	51

1 緒 言

我々の生活の歴史は、常に木材とともに歩んできたといっても過言ではない。それは木材が持つ、加工のしやすさ、弾力性、吸湿性、保温性など、他の材料と比較しにくいほど優れた諸性質によるところが大きい。また、木材がこれ程までに我々の生活に溶け込んでいるのは、その紋様や木理（杢）、そして色調が人間感覚と良く調和しているからであろう。事実、木目や色調の美しい材が銘木と言って尊ばれているように、木材の色や木理（杢）は木製品の価値を左右する重要な要素といえる。

ところで、天然の銘木類や化粧用優良大径木は国産材をはじめ、世界的に枯渇してきた。その上、近

年になって外国産原木は原産地の輸出禁止策などで供給事情が悪化し、原木の量的安定供給がなくなり、質は低下し、希望する木材の入手が非常に困難となってきた。従って、我々は木材を大切に使うために、また豊かな色彩の世界で生活しているため、入手可能な木材の中から木理の美しいものを選んで銘木調に、優良化粧材の色調に、あるいは現代の生活様式にマッチした新製品を、木材染色の技術を用いて開発しようとしている。

このように染色の研究は、省資源、未利用資源の活用、低級材及び普通材の高級化のために社会から強く要請されており、その重要性が増大してきている。また、染色によって材の表面性、化粧性の改善を図り、同時に染色技術を向上させるための基礎的研究が必要となってきた。

現在、木材の着色が主に耐光性のよい顔料着色で行われているにもかかわらず、なぜ染色を行うのか。それは“木材の着色剤として望ましい条件”，すなわち、1) 透明性が優れ木質感が失われない、2) 耐光性が高い、3) 着色が均一である、4) 木材内部まで着色できる、5) 着色後の工程に対する悪影響が無い（乾燥、接着、変色、にじみなど）、6) 作業性が高い、7) 安価である、などがあげられるがこのうちの1)と4)は顔料ではかなえられないのに対して、染料を用いれば両者の条件を満たすことができるからである。染料は顔料に比べて耐光性では劣るが、透明度が高く、条件を整えば木材内部までの染色が可能である。従って、木理を生かすことができ、木材の質感を失わない着色ができる。

染色木材の製品の製造工程を大別すると Fig. 1 に示すように二種類に分けられる。その一つは加工した素材に染色して仕上げる工程（染色工程 A）であり、他の一つは、まず原材料を染色し、染色単板、染色木材を製造してから成型、加工する方法（染色工程 B, C）である。本研究は染色工程 B に属する。なお、染色工程 C は立木染色と呼ばれる。染色工程 A は、既往の方法で木材表面の染色でよいが、染色工程 B は木材内部までの染色が必要となる。

それゆえ、木材内部までの染色性、染色木材の耐光性などを向上させることが、今後の木材利用上多くの利点を生み出すこととなる。その主な利点を示せば、次のとおりである。

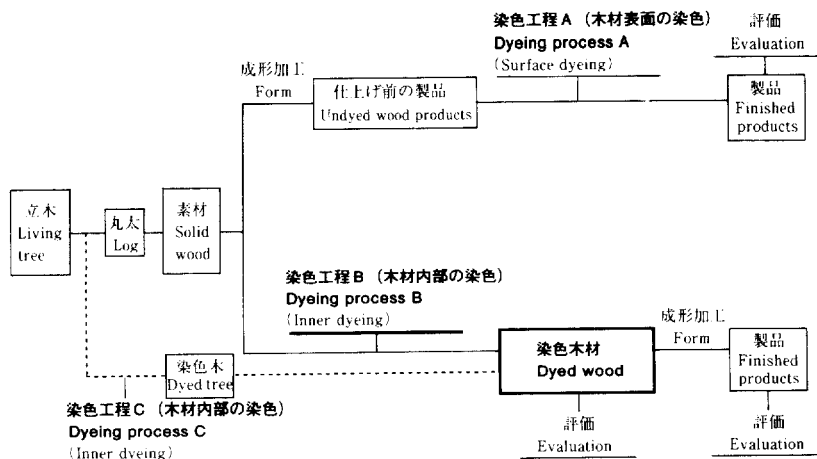


Fig. 1 染色木材製品の製造工程
Manufacturing processes for dyed wood products

- 1) 木材の質感を生かし、木理を一層美しく表現する。
- 2) 木材内部まで染色することにより、
 - (1) 染色後の仕上げ加工が可能である。
 - (2) 単板の形で均一な着色ができ、しかも量産が可能である（ユニット家具にも使用可能）。
 - (3) 工程が従来の塗装に比較して簡単である。
 - (4) 製品の製作中及び製品使用中に素地の現れるトラブルが無い。
 - (5) 積層染色単板、集成染色木材の製造が可能である。
 - (6) 寄木・モザイクなど種々の床、壁材の製造が可能である。
 - (7) 象眼、寄木細工などの工芸品の製造が可能である。

現在生産されている主な染色材料を用いた製品には、例えば寄木フロアー、モザイクフロアーなどがあり、濃淡の市松模様から、じゅうたん模様の複雑なものにまで加工が進んできた。このほかにも、積層染色単板、集成染色木材があげられる。積層染色単板はイギリスから始まり、イタリアで良質の製品を大規模に世界へ輸出しているもので、現在日本にも輸入されている（堀池，1974，1977）。また、国内では各社が独自の方法で木材を染色し、各種の製品、すなわち、家具、壁面、天井板などの表面化粧材として利用している。そのほか、鉛筆の軸、楽器の部品、ナイフの柄、スポーツ用品、文房具、工芸品などにも小規模であるが、木材染色が行われている。また木材染色は、組織別の染めわけで顕微鏡のプレパラート用にも応用されている。

古くさかのばれば、木工芸の観点から、あるいは室内調度品のために木材染色が行われていた。また、象眼や箱根細工にも染色が行われてきたが、当時は耐光性が悪く、そのうえ内部まで均一に染色を行うことはほとんどできなかった。

そのことは、既往の研究、すなわち、“木材の工芸の利用”（農商務省山林局編，1912，1982（復刻版））、三村鐘三郎による大正初期の立木染色に関する研究（三村，1920）、あるいは西田博太郎編“雑貨染色法”（西田，1936）などによって明らかである。

木材内部まで染色したいという希望は以前からあった。そのために立木染色法が試みられてきたことは、前記の三村の報告のほか、1910年代にフランス、アメリカそしてドイツなどで特許が出された（西田，1936）ことから分かる。

以上のように、そしてその後も実用上の試みはされてきたが（大川，1964；相沢，1969；亀井1976）、木材染色の基礎的研究は過去においてほとんど行われていなかった。従って、木材の染色機構を明らかにするため、本報においては木材染色に関与する木材と染料と溶媒の特性、及び木材構成成分の染色性、木材構成組織の染色性、染料溶液の浸透性及び染色性について研究を進めてきたので、その成果を報告する（基太村，1986）。

2 木材構成成分の染色性

木材は木綿、絹、合成繊維など比較的単一の化学成分で構成されている素材と異なり、セルロース、ヘミセルロース、リグニンなど、性質の異なった高分子化合物の集合体である。また、木材は樹種ごと

に抽出成分が異なり、前記三主要成分の含有量も異なるなど複雑である（今村，1970；FENGEL，1984；甲斐，1975；近藤，1957,1972；中野，1983；林試監修，1982）。このような素材を良好な状態に染色するためには、それぞれの染料に対する各構成成分の染色性を明らかにしておく必要がある。

本章では、木材染色に関する基礎的知見を得ることを目的として、セルロース、ヘミセルロース、リグニンの染色性に関して、また、量的に最も多く含まれるセルロースの染色性の向上を目的とした化学的処理の研究結果について（基太村，1986）報告する。

2.1 セルロース、ヘミセルロース及びリグニンの染色性

木綿や麻などセルロースを主体とする繊維は、酸性染料では染色しにくいために、直接染料や反応性染料がもっぱら使用されてきた。一方、羊毛や絹など蛋白系繊維の染色には、酸性染料が主に使われ、合成繊維には分散染料が使われるなど、構成化学成分に応じた染料が使用されている。

木材の染色には、直接染料、酸性染料、塩基性染料のいずれもが使用されてきたが（相沢，1969；堀池，1974；亀井，1976；西田，1973；大川，1964），木材を構成する化学成分の染色性はそれぞれ異なっていると考えられたので、この点を明らかにするために本研究を実施した（基太村，1971a, 1979, 1983a）。

2.1.1 実 験

1) 試料調製

a. 木 粉

スギ心材（浅川産）を40～60メッシュに調製した。

b. 脱脂木粉

木粉をエタノール、ベンゼン（1：2）でソックスレー抽出器にて24時間抽出した。

c. ホロセルロース

脱脂木粉から亜塩素酸塩法（WISE，1946）で調製した。亜塩素酸ナトリウムによる処理回数は1時間ずつ5回とした。

d. ヘミセルロース

前記ホロセルロース10gに17.5%NaOH溶液250mlを加え、30分放置後100mlの水を加えて攪拌した。5分間放置後濾過し、水洗した。濾液及び洗液を合わせて30%酢酸で微酸性としたのち、3～5倍容のエタノールに投入して1晩放置した。沈澱したヘミセルロースを遠心分離し、エタノール、次いでエーテルで洗浄した。

e. セルロース

セルロースは、前記17.5%NaOH抽出残渣を10%の酢酸40mlに5分間浸漬して濾過したのち、約1.5Lの煮沸水で十分に洗浄し、乾燥して調製した。

f. リグニン

リグニンはBJÖRKMANの方法（BJÖRKMAN，1956）に従い、スギ心材から調製した木材成分利用研究室提供のMWL（Milled wood lignin）を使用した。

2) 供試染料

a. 直接染料

a-1. C.I. Direct Blue 1, C.I. 24410

(Direct Sky Blue 6B [三菱])

a-2. C.I. Direct Green 63.

(Kayarus Supra Green GG [化薬])

b. 酸性染料

C.I. Acid Blue 117, C.I. 17055

(Suminol Fast Blue R [住友])

c. 塩基性染料

C.I. Basic Blue 9, C.I. 52015

(Methylene Blue [和光純薬])

以上、使用した4種類の染料の化学構造式(有機合成化学協会編, 1970)をFig. 2に示す。

3) 染色試験

木粉及び木材構成成分は、55℃で真空乾燥した。

染色は1%染料水溶液(ただし、酸性染料は3%酢酸の1%溶液)で、試料に対する染料溶液の重量比(液比)は1:30(試料100mg)とし、90℃の染浴中で60分間浸漬法で行った。染色後、ガラスフィルターで濾過して水洗した。さらに、Na₂SO₄ 0.2%を含む0.5%マルセル石鹼液中で、60℃、30分間の洗濯処理(大西, 1968)を行い、十分に水洗して、乾燥した。各試料ごとに、染料を加えないで同一操作を行い、コントロール試料を調製した。

4) 染色量測定

a. ジクロル酢酸溶出による染色量の測定

コントロール及び酸性染料や塩基性染料で染色した各試料20mg(絶乾)ずつを秤量し、ジクロル酢酸10mlを加えて室温下に2日間放置した。染色量はその染料溶出液を濾過し、濾液1mlをジクロル酢酸で、酸性染料は5倍量に、塩基性染料は7倍量に希釈したのち、日立の分光光度計で可視部吸収スペクトルを測定して定量した。可視部吸収スペクトルの測定波長はそれぞれの染料の吸収極大の波長である。なお、塩基性染料(Methylene Blue)の場合には690と760nmの二つの吸収ピークを持つが、760nmの吸光度で、また酸性染料Suminol Fast Blue Rの場合には、最大波長である522nmで測定した。染色量の計算は、検量線(Fig. 3)を作成し、それに基づいて行った。

b. カドキセン溶出による染色量の測定

Direct Sky Blue 6Bで染色した各試料を10mgずつとり、カドキセン(BROWN, 1967) 5mlを加えて2日間放置して溶解した。溶解液2mlをカドキセンで倍量に希釈し、可視部吸収スペクトルを測定して染色力を比較した。

2.1.2 結果及び考察

1) 肉眼による染色性の評価

4種の染料で染色した木材の構成成分及び木粉の染色試料について、まず肉眼的な方法による染色性の評価を試み、その結果をTable 1に示す。この表に見られるように、構成成分の染色性は各成分によ

て異なることを認めた。なお、木粉はいずれの染料でも染色されることが分かった。

直接染料（Direct Sky Blue 6B と Kayarus Supra Green GG）の場合、セルロースは良好に染色されたが、リグニンはほとんど染色されなかった。なお、ホロセルロースとヘミセルロースは染色されるが、セルロースほどの良好な染色ではなかった。本実験では直接染料として二種類を使用した。両者の染色性はほぼ同一傾向であった。しかし、Kayarus Supra Green GG の場合には、構成成分によって、染色試料の色調に若干の違いが認められ、青味の強いものと黄味の強いものがあった。

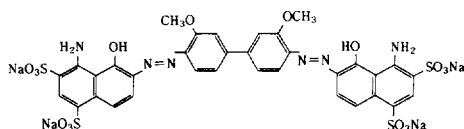
酸性染料ではリグニンは良好に染色されたが、ホロセルロース、セルロース、ヘミセルロースなどの炭水化物はいずれも染色されなかった。

塩基性染料の場合、セルロースは若干不良であったが、他の試料はいずれもよく染色された。

a) 直接染料

Direct dyes

a-1 Direct Sky Blue 6B (C.I. Direct Blue 1)



a-2 Kayarus Supra Green GG (C.I. Direct Green 63)

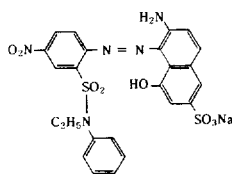
化学構造不明

The chemical formula is not given.

b) 酸性染料

Acid dyes

Suminol Fast Blue R (C.I. Acid Blue 117)



c) 塩基性染料

Basic dyes

Methylene Blue (C.I. Basic Blue 9)

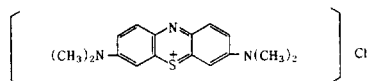


Fig. 2 染料の構造式

Constitutional formulas of dyes

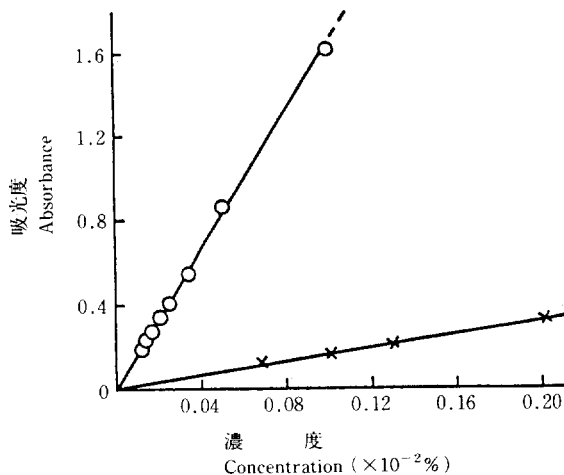


Fig. 3 ジクロロ酢酸溶液中の染料濃度と吸光度との関係（検量線）

The relationship between concentration of dyes and absorbance (in Cl_2CHCOOH)

○ : Methylene blue, $\lambda_{\text{max}} = 760\text{m}\mu$

× : Suminol Fast Blue R, $\lambda_{\text{max}} = 522\text{m}\mu$

Table 1. 木粉及び木材構成成分の染色性
Coloring Properties for Wood Components

染料 Dyes		スギ(心材) Cedar heartwood					
染料名 Name of dyes	C. I. Name	木粉 Wood meal	脱脂木粉 Extractives free-wood meal	ホロセロース Horocellulose	セルロース cellulose	ヘミセルロース Hemicellulose	リグニン Lignin
直接染料 Direct dyes	ダイレクトスカイブルー 6B Direct Sky Blue 6B	+	+	±	+	±	—*
	カヤラススプラグリーン GG Kayarus Supra Green GG	+	+	±	+	±	—
酸性染料 Acid dyes	スミノールファーストブルー R Suminol Fast Blue R	+	+	—	—	—	+
塩基性染料 Basic dyes	メチレンブルー Methylene Blue	+	+	++	±	+	+

note) ++: 非常に良好に染色 Dyed very well +: 良好に染色 Dyed (dark) ±: うすく染色 Lightly dyed
—: 染色せず Not dyed * : 分光光度計ではわずかに表れる Slightly visible on with a Spectrophotometer

2) ジクロロ酢酸溶出による染色量の測定

木材構成成分及び木粉を Suminol Fast Blue R（酸性染料）並びに Methylene Blue（塩基性染料）で染色した試料のジクロロ酢酸溶出液の可視部吸収スペクトルを Fig. 4（Suminol Fast Blue R）及び Fig. 5（Methylene Blue）に示す。また、吸光度と検量線に基づいて計算した試料20mg 当たりの染色量を Table 2 に示す。

Table 2 に見られるように、塩基性染料の方が酸性染料よりも、いずれの試料においても染色量が大であることが認められた。また、塩基性染料による染色量はホロセルロースが最も大で、次いで木粉、脱脂木粉、リグニン、ヘミセルロースの順でセルロースの染色量は少なく、この傾向は肉眼的評価による染色性と一致した。酸性染料ではリグニンの染色量が最も大きく、次いで脱脂木粉、木粉の順であった。しかし、ホロセルロース、セルロース、ヘミセルロースの染色量は0で、全く染色されなかった。これらのことから、木粉の染色は大部分リグニンの染色によるものと結論できる。

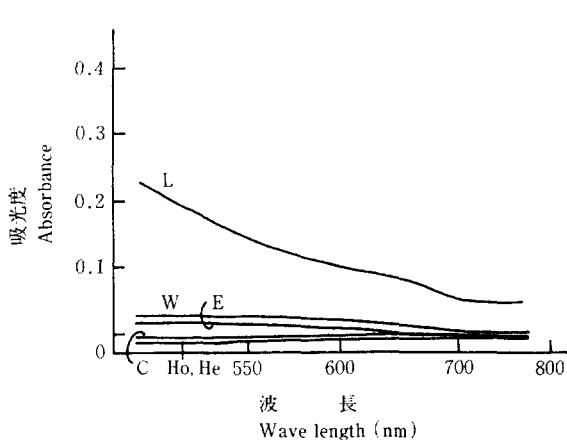


Fig. 4 ジクロロ酢酸抽出液の可視部吸収スペクトル

Visible light absorption spectra of dichloroacetic acid extracts

- C : セルロース
Cellulose
He : ヘミセルロース
Hemicellulose
L : リグニン
Lignin
Ho : ホロセルロース
Holocellulose
E : 脱脂木粉
Extractives free-wood meal
W : 木粉
Wood meal

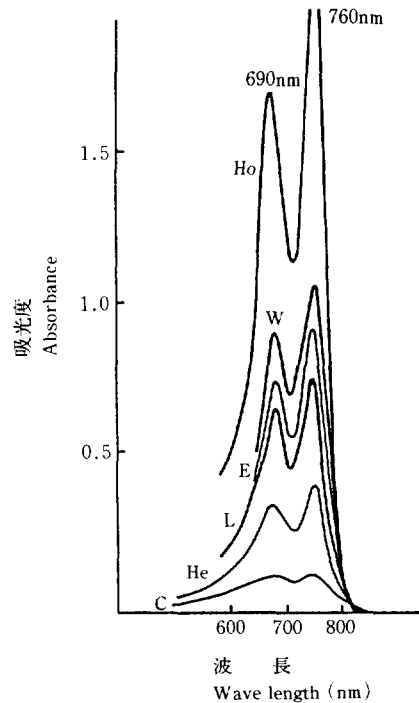


Fig. 5 染色試料（Methylene Blue (C.I. Basic Blue 9)で染色）のジクロロ酢酸抽出液の可視部吸収スペクトル
Visible light absorption spectra of dichloroacetic acid extracts of wood and wood components dyed by Methylene Blue (C.I. Basic Blue 9).

記号については Fig. 4 を参照されたい。
The symbols such as C, He, etc. refer to Fig. 4

3) カドキセン溶出による染色量の測定

直接染料で染色した試料から、ジクロロ酢酸で染料を溶出することはできなかったため、カドキセン (BROWN, 1967) を用いた。

Direct Sky Blue 6B (直接染料) で染色した試料は、カドキセンには完全に溶解したので、可視部の吸収スペクトルを測定し、その結果をFig. 6に示す。これによると、木粉及び脱脂木粉の吸光度はほぼ同じで最も高く、次いでセルロース、ホロセルロース、リグニンの順であった。吸光度と染色量は比例の関係にあるから、各構成成分の染色量も同じ傾向にあると考えられる。

2.2 木材セルロース及び木材の化学的改質による染色性の変化

2.1で明らかとなったように、セルロース繊維は直接染料で容易に染色されるが、酸性染料による染色は困難である。

大西らは綿糸やビスコース繊維などの水酸基に、トリメチルアンモニウム基をエーテル結合で導入すると、酸性染料による染色性が著しく改善されることを見出ししている (大西, 1968)。そこで本研究では、これらの方法を参考に木材セルロースにトリメチルアンモニウム基を導入し、それによって染色性がどの程度変化するかを調べる目的で実験を行った (基太村1976, 1989)。

2.2.1 実 験

1) 試 料

試料の溶解用パルプ (DP) は、レオニヤ社 (Rayonier) のアセテート用パルプ (Rayocord-XG-LD) を使用した。この DP は原料樹種としてヘムロック (60%), パルサムファー (20%), スプルース (15%), コットンウッド (5%) の混合チップが用いられており、 α -セルロース (96.1%), β -セルロース (1.6%), 樹脂分 (0.15%), 灰分 (0.07%), 銅価0.3, 相対粘度9.0のものである。

2) γ -クロロロー β -ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドの合成

トリメチルアミン塩酸塩30gを水30mlに溶かし、40~50℃に加熱して攪拌しながら、エピクロロヒドリン24mlを加えて、同温度で1時間反応させた。反応後、減圧下に水を濃縮すると結晶が析出した。濾過後、エタノールで再結晶し、無色の結晶 γ -クロロロー β -ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウ

Table 2. 木粉及び木材構成成分への染料の染色量
Amounts of dyes adsorbed or bonded to wood meal components

染 料		セルロース Cellulose mg/20mg	ヘミセルロース Hemicellulose mg/20mg	リグニン Lignin mg/20mg	ホロセルロース Holocellulose mg/20mg	脱脂木粉 Extractives free wood meal mg/20mg	木 粉 Wood meal mg/20mg
Dyes	C. I. Name						
Suminol Fast Blue R	C. I. Acid Blue 117	0	0	0.250	0	0.130	0.100
Methylene Blue	C. I. Basic Blue 9	0.030	0.170	0.320	0.600	0.390	0.450

ムクロライド (I) を得た (Fig. 7)。この結晶は mp. 188.3~188.6℃, 元素分析値: C 38.58%, H 7.89%, N 7.76%, Cl 36.96%。計算値 (C₆H₁₅NOCl₂ として): C 38.29%, H 7.98%, N 7.45%, Cl 37.77%で, 水及びアルコールに可溶であるが, ベンゼン, トルエン, エーテル, アセトン, クロロホルムには不溶であった。

3) β, γ-エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドの合成

γ-クロロ-β-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド (I) の結晶 1g を 5ml の水に溶解し, 水酸化ナトリウムの溶液 (NaOH 0.21g を水 5 ml に溶解) を攪拌下に少量ずつ滴下した。滴下して数分経過後に反応液は中性となるが, 中性に戻らなくなった時点で滴下を止め, β, γ-エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド (II) を合成した (Fig. 8)。

以上のようにして合成した (II) は単離精製することなく, 反応液をそのままパルプの処理液として

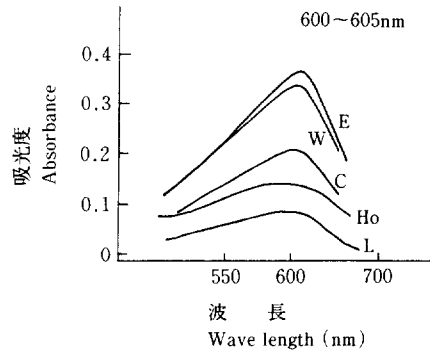


Fig. 6 染色試料 (Direct Sky Blue 6B) カドキセン溶液の可視部吸収スペクトル
Visible light absorption spectra of dyed wood and its components dissolved in cadoxen.

記号については Fig. 4 を参照されたい。
The symbols refer to Fig. 4

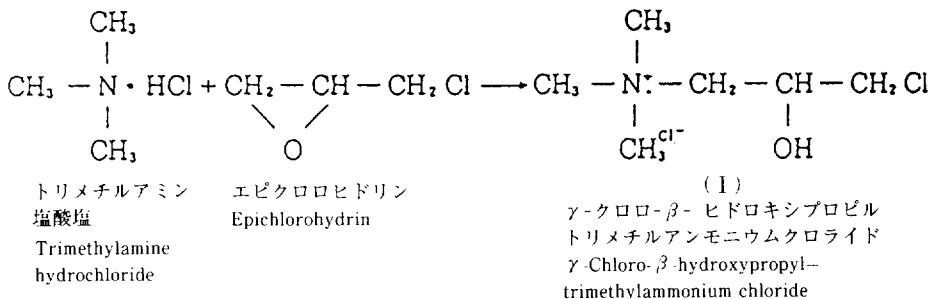


Fig. 7 γ-クロロ-β-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドの合成
Synthesis of γ-chloro-β-hydroxypropyl trimethylammonium chloride

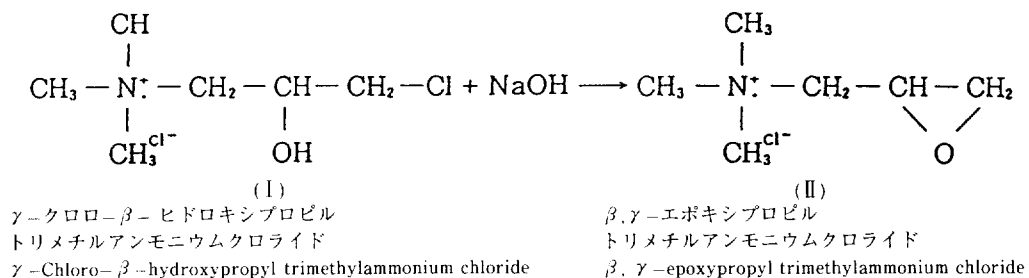


Fig. 8 β, γ-エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドの合成
Synthesis of β, γ-epoxypropyl trimethylammonium chloride.

使用した。このため、反応液中に含まれるエポキシ化合物（Ⅱ）の量を測定した。すなわち、亜硫酸ナトリウムでエポキシ基を分解し、その際に生成する水酸化ナトリウムを指示薬（アリザリン黄—キシレンシアノール）を用い、塩酸で滴定した。その結果、前記反応水溶液中には、83.6%の反応生成率で（Ⅱ）が含まれていることが分かった。

4) 溶解バルブ（DP）へ、トリメチルアンモニウム基の導入

（Ⅰ）の結晶16gを水30mlに溶解し、4.2%水酸化ナトリウム溶液を少量ずつ約1 mol 当量加え、pHを7～8に保つようにして（Ⅱ）の溶液を調製した。

この溶液の一定量ずつを反応生成率を考慮して採取し、（Ⅱ）の含有率が2, 5, 10, 15%となるように、それぞれ50ml ずつの溶液を調製した。

各濃度の溶液に十分分解した試料DP 5 gを浸漬し、1時間室温下に放置した後、軽くしぼり（しぼり取る量はおおの一定量18mlとした）、35℃の温風乾燥器で乾燥、続いて110℃の乾燥器に移し、1時間加熱処理して反応させた。予備実験で（Ⅱ）の水溶液にDPを浸漬し、そのまま加熱反応させることを試みた。この方法ではエポキシの加水分解反応が進み、バルブの反応が十分でないことが分かったので、軽くしぼった後に乾燥して、バルブ上に試薬を沈着させ、次いで加熱反応させる方法をとった。反応温度は100℃で加熱するよりも、110℃で加熱処理した方が染色性に優れていたため、110℃とした。反応後は十分に水洗し、ガラスフィルターで濾過してシート状にした。シートは測色する際に平滑性が必要なため、ガラスフィルターで濾過するとき、上部が平面になるように押え、ガラス面上に移して表面を平にし、35℃で注意深く温風乾燥した。

トリメチルアンモニウム基のDPへの導入をFig. 9に示す。

5) 染色（野口、1967）及び染色量の測定

染色には次の4種類の酸性染料を3%酢酸水に溶解し、1%濃度の染料溶液として使用した。

a. C.I. Acid Yellow 25

(Suminol Fast Yellow R conc. [住友])

b. C.I. Acid Red 1

(Solar Fast Red 3G [住友])

c. C.I. Acid Red 114

(Supranol Fast Red 3G [FBy])

d. C.I. Acid Blue 117

(Suminol Fast Blue R [住友])

バルブ試料0.5gを40mlの染料溶液（液比 1:80）に浸漬し、90℃で90分間処理した（野口、1967）。染色した試料は水洗し、次いで硫酸ナトリウム0.2gを含む0.5%マルセル石鹼液100mlに浸漬して、60℃、30分間の洗濯処理を行い、そのち水洗して、表面の平滑なシートを調整し（方法は4）と同様）、35℃で温風乾燥した。

染色した試料は分光光度色彩計である日立607カラーアナライザ、及び光電色彩計の測色色差計算機（スガ試験機）を用いて測色した。一方、染色した試料5 mgを10mlのジクロロ酢酸に2日間室温で浸

漬して染料を溶出させ、その上澄液を一定量として分光光度計（日立）により測定した。

2.2.2 結果及び考察

2%及び10%の、 β , γ -エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド水溶液（エポキシ試薬と略す）で処理した試料、DP及び未処理のDPを4種類の酸性染料で染色した。それらについての測色はカラーアナライザ並びに測色色差計算機で行った。その結果をFig.10~14及びTable 3に示す。なお、染色性の変化についてはPhoto 1に示す。

Suminol Fast Yellow Rで染色した未処理DPはほとんど染色されておらず（Fig.11, Photo.1），色差 ΔE^*_{ab} も2.4（Table 3）とわずかであった。他の染料ではSuminol Fast Yellowより若干染色されたが、染色性は非常に悪く、酸性染料による染色の不良が認められた。しかし、トリメチルアンモニウム基を

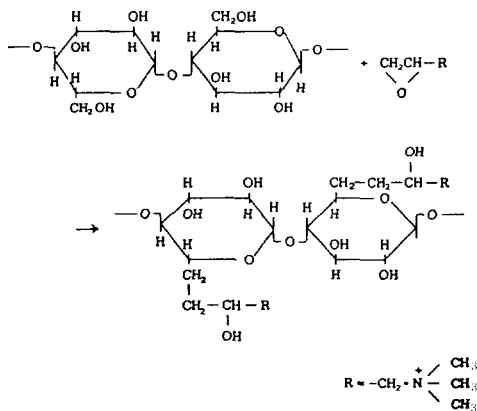


Fig. 9 溶解パルプへのトリメチルアンモニウム基の導入
Introduction of trimethylammonium groups into dissolving pulp

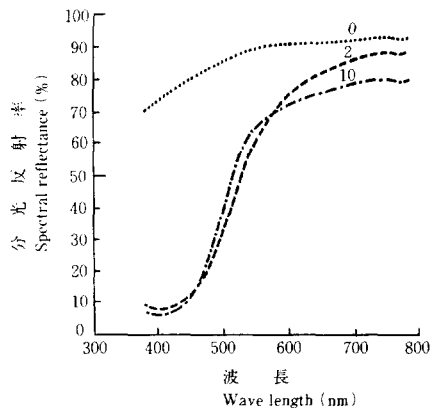


Fig. 11 トリメチルアンモニウム基を濃度別に導入後、1% Suminol Fast Yellow R conc. 水溶液で染色した溶解パルプ（DP）の分光反射率曲線

Spectral reflectance curves of dyed DP (dye by 1% Suminol Fast Yellow R conc. solution) pretreated with various concentrations of β , γ -epoxypropyl trimethylammonium chloride

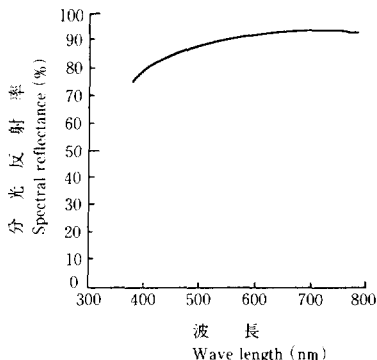


Fig. 10 溶解パルプの分光反射率曲線
Spectral reflectance curve of dissolving pulp (DP)

Note) : 0%の β , γ -エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド水溶液で前処理したDPの、染色後の分光反射率曲線
Spectral reflectance curve of dyed DP. The DP was treated with 0% solution of β , γ -epoxypropyl trimethylammonium chloride.
----- : 2%の β , γ -エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド水溶液で前処理したDPの場合
2% solution of β , γ -epoxypropyl trimethylammonium chloride.(do)
- - - - - : 10%の β , γ -エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド水溶液で前処理したDPの場合
10% solution of β , γ -epoxypropyl trimethylammonium chloride.(do)

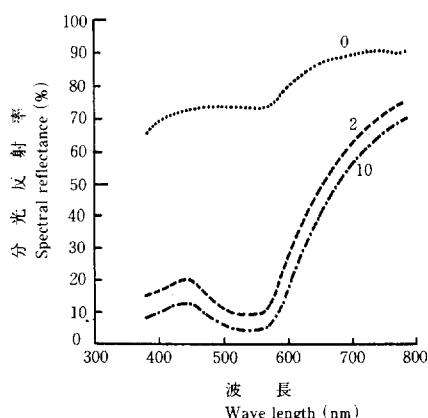


Fig. 12 トリメチルアンモニウム基を濃度別に導入後、1% Solar Fast Red 3G 水溶液で染色した溶解パルプ (DP) の分光反射率曲線

Spectral reflectance curves of dyed DP (dye by 1% Solar Fast Red 3G solution) pretreated with various concentrations of β , γ -epoxypropyl trimethylammonium chloride

Note) 付記については、Fig. 11を参照されたい
refer to Fig. 11

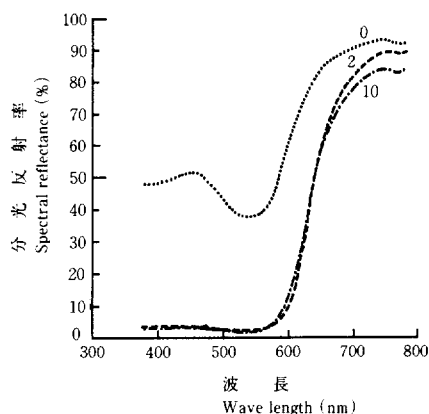


Fig. 13 トリメチルアンモニウム基を濃度別に導入後、1% Supranol Fast Red 3G 水溶液で染色した溶解パルプ (DP) の分光反射率曲線

Spectral reflectance curves of dyed DP (dye by 1% Supranol Fast Red 3G solution) pretreated with various concentrations of β , γ -epoxypropyl trimethylammonium chloride

Note) 付記については、Fig. 11を参照されたい
refer to Fig. 11

導入することにより、Fig.10～14及びTable 3, Photo 1に見られるように染色性が著しく向上した。2%溶液処理と10%溶液処理のパルプについて比較すると、Suminol Fast Blueを除き両者間に大きな差はなく、トリメチルアンモニウム基のわずかな導入により、染色性が向上することが確認された。

また、5%、10%、15%の各エポキシ試薬で処理したDPについて、染色量を測定した。そのために、各試料をSuminol Fast Yellow R conc.で染色し、染色した染料をジクロロ酢酸で溶出して、その吸光度を405nmで測定した。結果を、Fig.15に示した。この図から分かるように、処理液濃度が上がるにつれて、染色量の増加の傾向が認められた。しかし、その差はあまり小さくなく、染色性は低濃度においても向上することが明らかとなった。なお、木材に対するトリメチルアンモニウム基の染色性の改善(基太村, 1989)については別に報告する。

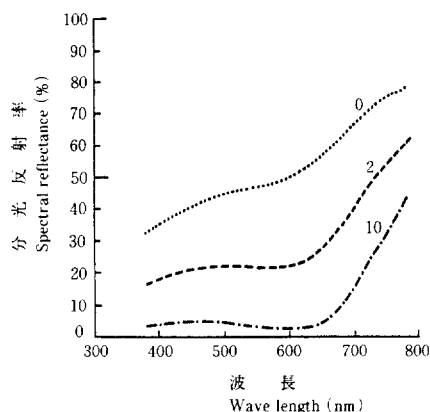


Fig. 14 トリメチルアンモニウム基を濃度別に導入後、1% Suminol Fast Blue R 水溶液で染色した溶解パルプ (DP) の分光反射率曲線

Spectral reflectance curves of dyed DP (dye by 1% Suminol Fast Blue R solution) pretreated with various concentrations of β , γ -epoxypropyl trimethylammonium chloride

Note) 付記については、Fig. 11を参照されたい
refer to Fig. 11

Table 3. トリメチルアンモニウム基を導入した溶解パルプ（DP）の染色結果
Dyeing of DP with trimethylammonium group.

染料名 Name of dyes (C. I. Name) 1 % 染料溶液 (3 % 酢酸水) 1 % dyes in 3% aq. acetic acid	DPに反応時の エポキシ試薬濃度 concentration of epoxide (%)	三刺激値 Tristimulus values			L* a* b* 表色系 CIELAB			未処理を 基準の ΔE^{*ab} based on untreated sample	0 % を 基準の ΔE^{*ab} based on blank test without epoxide
		X	Y	Z	L*	a*	b*		
無 non	未処理 un treated	88.49	90.49	100.43	96.20	-0.41	3.97	0	—
Suminol Fast Yellow R conc. (Acid Yellow 25)	0	86.23	88.45	94.83	95.35	-0.90	6.09	2.4	0
	2	59.34	59.68	18.74	81.66	1.98	60.11	40.0	55.7
	10	58.47	62.30	19.37	83.07	-6.16	61.33	40.5	56.8
Solar Fast Red 3G (Acid Red 1)	0	75.79	75.31	85.35	89.54	3.97	2.48	40.3	0
	2	23.66	16.33	20.76	47.40	38.02	-2.72	70.0	54.2
	10	16.18	10.04	12.40	37.91	41.91	-1.41	75.5	64.1
Supranol Fast Red 3G (Acid Red 114)	0	55.12	46.89	58.60	74.12	24.22	-2.95	36.7	0
	2	13.71	7.37	3.68	32.65	49.83	20.96	80.7	52.0
	10	14.12	7.40	3.49	32.70	52.18	22.14	82.1	53.5
Suminol Fast Blue R (Acid Blue 117)	0	46.84	47.12	48.14	74.27	1.78	7.35	36.5	0
	2	22.13	22.17	24.60	54.21	1.80	2.50	50.7	20.6
	10	3.19	3.05	5.49	20.25	3.37	-9.40	77.8	54.1

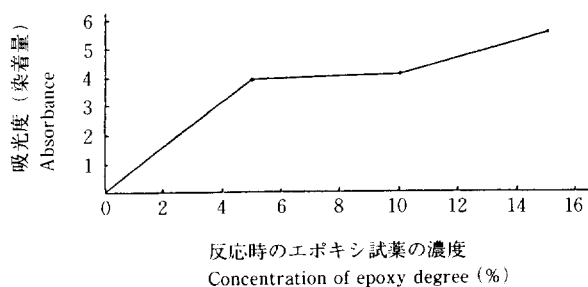


Fig. 15 エポキシ試薬処理した溶解パルプにおけるエポキシ試薬濃度と染着量との関係（染料はスミノールファーストイエロー R: C.I.A.Yellow 25）

The relationship between concentration of epoxy agent and the amount of dyeing (dye=Suminol Fast Yellow R: C.I. Acid Yellow 25)

2.3 結 論

直接染料の場合にはセルロースの染色は良好、ヘミセルロースはやや良好、リグニンはほとんど染色されなかった。そして、酸性染料の場合にはセルロース、ヘミセルロース、ホロセルロースは染色せず、リグニンの染色は良好であった。塩基性染料の場合にはセルロースは染色しにくく、ほかは非常に染色が良好であった。木粉はいずれの染料によっても染色できた。以上のように、スギを用いた実験から、構成成分によって染色性は著しく異なることが明らかとなった。

染色量はスギ木粉から調整した各成分を種々の染料で染色したのち、ジクロロ酢酸またはカドキセンで溶出し、可視部吸収スペクトルで測定することができた。なお、さらに良好な溶媒として、今後メチルセロソルブで定量を試みたいと考えている。

セルロースは酸性染料で染色不良であった。木材セルロースの酸性染料による染色性向上を目的として、溶解パルプに β 、 γ -エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド水溶液で、化学的改質を行った。その結果、トリメチルアンモニウム基のわずかな導入でも、染色性が著しく向上することを確認した。

3 木材構成組織の染色性

木材は針葉樹では仮道管細胞が、広葉樹では木繊維が最も多く、このほかに柔細胞、放射柔細胞、道管細胞なども存在し、その構成は複雑である。また、これら細胞の量や配列の仕方は樹種によって異なっている。温帯産のように早材と晩材で構成されている木材の場合には、細胞壁の厚さや内腔の大きさが異なる細胞が配列して年輪を形成しており、辺材と心材とでは薬液の浸透性が異なるなど、木材は極めて不均一な素材である（貴島、1960；矢田、1981、1982）。

このような素材を、目的に合致するように染色するためには、構成細胞の染料に対する特性や木材内部への浸透経路などについて明らかにしておくことが重要である。本章ではこれらに関する実験結果を報告する。

3.1 木材構成要素の染色性

2.1において、木粉は実験に使用した直接染料、酸性染料、塩基性染料のいずれによっても染色されるが、木材の構成成分の染色性は種類により異なることを明らかにした。

木材構成成分のセルロース、ヘミセルロース、リグニンの分布は、細胞の種類によって、また細胞壁の部位によって異なる。（中野、1983）。従って、木材を染色した場合にその染色は均一ではなく、構成細胞によって異なることが予想される。そのため、本研究はウダイカンバを試料として構成細胞別に、染色性について研究した（基太村、1971a、1986）。染料には直接染料、酸性染料、塩基性染料を用いた。

3.1.1 実 験

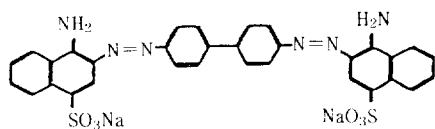
1) 供試単板及び染料

試料には、気乾のウダイカンバのスライズ単板（横20×縦50×厚さ0.6mm）を使用した。

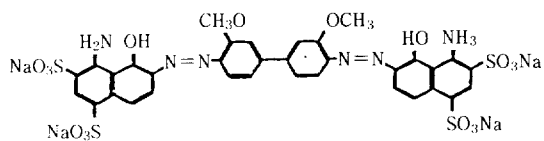
使用した染料及びその構造式はFig.16に示した。

直接染料

Direct Dyes



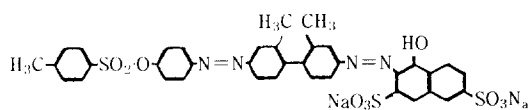
Congo Red
(C.I. Direct Red 28)



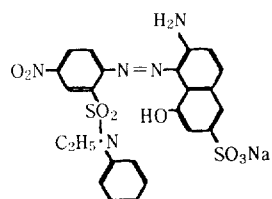
Direct Sky Blue 6B
(C.I. Direct Blue 1)

酸性染料

Acid Dyes



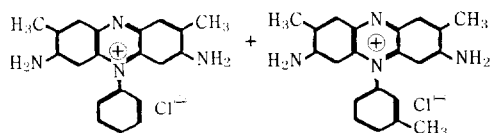
Supranol Fast Scarlet FGN
(C.I. Acid Red 111)



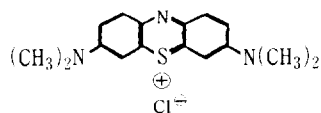
Supramme Blue R
(C.I. Acid Blue 117)

塩基性染料

Basic Dyes



Safranin OK 70 : 100
(C.I. Basic Red 2)



Methylene Blue FZ
(C.I. Basic Blue 9)

Fig. 16 染料の構造式
Structural formulae of dyes.

2) 染色方法

染色方法は1%染料水溶液を用い、液比1:30の浸漬方法で、はじめに20℃から15分間で90℃に昇温し、90℃で45分間染色した。染色後水洗して、60℃で30分間Na₂SO₄ 0.2%を含む0.5%マルセル石鹼液中で洗濯処理し、十分に水洗して乾燥した。

3) 顕微鏡的観察

オリンパスの立体顕微鏡で観察し、写真撮影はニコン露出内蔵顕微鏡写真装置EFM型、及びオリンパス顕微鏡FHFTR-3型で行った。ウダイカンバの染色単板を2枚のスライドグラスにはさみ、木繊維、放射組織、道管の膜壁、せん孔板、道管の内容物について観察した。

3.1.2 結果及び考察

ウダイカンバの木繊維、放射組織、道管の膜壁、せん孔板、道管の内容物などについての染色性を顕微鏡下で観察し、その結果をTable 4に示した。

Congo Red及びDirect Sky Blue 6Bなどの直接染料による染色では、木繊維は色素本来の色相と同じ色によく染色された。しかし、放射組織、道管など、ほかの組織の染色物の色は表にみられるように、本来の色とは若干異なった色に、またはほとんど染色されないなどの相違が認められた。2.1で、直接染料はセルロースをよく染色し、リグニンに対しては染色不良であることを認めた。このことは、木繊維以外の組織にはリグニンが多いことを示していると考えられる。

酸性染料はいずれの組織をも染色した。また、酸性染料はセルロースやヘミセルロースに対して染色

Table 4. ウダイカンバの構成要素及び道管の内容物の染色性
Dyeability of Structural Elements of Birch

染料 Dye	C. I. Name	木繊維 Wood fiber	放射組織 Ray	道管の膜壁 Vessel wall	せん孔板 Perforation plate	道管内容物 Vessel fillings
Direct dyes	C. I.	○	×	×	×	×
Congo Red	D. Red 28		黒, Black			
Direct dyes	C. I.	○	×	×	×	×
Direct Sky Blue 6B	D. Blue 1					
Acid dyes	C. I.	○	○	○	○	×
Supranol Fast Scarlet FGN	A. Red 111					オレンジ, Orange
Acid dyes	C. I.	○	○	○	○	×
Suminol Fast Blue R	A. Blue 117					淡紫, Pale purple
Basic dyes	C. I.	○	○	○	○	○
Safranin OK 70:100	B. Red 2					
Basic dyes	C. I.	○	○	○	×	×
Methylene Blue FZ	B. Blue 9					

note) ○: 染色良好 Dyed, ×: 染色不良 Not dyed.

不良で、リグニンをよく染色する性質であることを2.1で明らかにした。この点から考えると、木繊維をはじめ放射組織、道管などすべてにわたってリグニンが分布しており、いずれの組織の表面にもリグニンが分布しているように考えられる。塩基性染料（Methylene Blue）では、せん孔板を除いた、ほかの組織の染色は良好であった。

各組織の染色性の相違から、それらを構成している化学成分を推測しようと考えたが、それは困難であった。しかし、各組織がそれぞれ特有の染色性を持っていることは明らかである。

これは構成成分の相違も大きく影響するであろうが、染料の浸透性や染着性、細胞壁の厚さなどにも影響されると考えられた。いずれにしても、もし各組織が均一に染色されると、樹種固有の木理が不鮮明となり、材のよさが失われる結果となる。しかし、各組織の染色性がわずかではあるが異なるために、木理が強調される結果となって、木材染色の付加価値が高まることになる。

3.2 抽出処理による染色性への影響

3.1で木材構成要素は種類によって染色性が異なることを述べたが、染色性が相違する理由の一つとして、材中に存在する抽出成分（今村，1983；住本，1983）の影響が考えられる。抽出成分の材中の存在部位は明らかではないが、道管内に、あるいは細胞間隙などに多く存在し、その分布は不均一であるとされている。抽出成分の種類は極めて多く、これらは多彩な染色性を示すことが予想される。また、疎水性の抽出成分の存在は染料溶液の浸透の阻害や、染着の阻害を起こすと考えられる。

本実験はウダイカンバの単板を試料として、各種の溶媒で抽出処理を行い、各処理後の単板を各種の染料でそれぞれ染色し、木材染色に及ぼす抽出成分の影響について調べた。

3.2.1 実 験

1) 供試単板及び染料

供試単板及び染料は3.1.1と同じものを使用した。すなわち、供試単板は厚さ0.6mmのウダイカンバ（20×50mm）で、染料は2.1.1と同じ6種類である。

2) 抽出処理

つぎの7種類の抽出処理を行い、染色用単板を調製した。

- a. 未処理
- b. 水抽出（常温）
- c. 熱水抽出
- d. メタノール抽出
- e. n-ヘキサン抽出
- f. アセトン抽出
- g. ベンゼン抽出
- h. アルコール・ベンゼン（1：1）混液抽出
- i. 1%水酸化ナトリウム抽出

抽出処理は試料単板をそれぞれの溶媒に浸漬し、還流冷却器を付して、抽出液が無色となるまで加熱抽出した。ただしb.は室温下で単板を100時間浸漬して抽出した。

3) 染 色

抽出処理を行った単板について、2.1.1.3)に述べた方法によって染色を行った。

4) 染色性の判定

染色性の判定は、3.1.1.3)で述べた顕微鏡的観察及び測色色差計による色差の測定によって行った。

3.2.2 結果及び考察

抽出処理を行った単板を各種染料で染色し、木繊維、放射組織、道管膜壁についての染色状態を顕微鏡下で観察した。

その結果、木繊維はいずれの染料とでも全部染色した。放射組織、道管膜壁の染色結果は Table 5 と 6 に示す。

これらの表に見られるように、ほとんどの場合、未処理単板と変わらないことが認められたが、放射組織を Supranol Fast Scarlet によって染色した場合、若干の相違がみられた。すなわち、水または熱水抽出では未処理単板と変わらないが、メタノールなど有機溶媒で抽出した場合に、未処理より濃色であり、若干染色性の向上がみられた。これらのことから、ウダイカンバにおいては抽出成分の染色性に及ぼす影響はわずかであると結論できる。

つぎに、抽出成分を抽出除去することによる、試料単板全体としての染色性の変化について測色して調べた。染色は Congo Red で行い、未抽出試料を基準として、各抽出処理単板における ΔE 値を求めた。測色は測色色差計で行った。その結果を Table 7 に示す。

表に見られるように、常温下の水抽出ではほとんど色の変化はなく、未処理単板との色差 ΔE は 0.6 と非常に小さかった。ほかの抽出処理では若干 ΔE 値に変化が認められた。特に、アルコール・ベンゼン混液による抽出では、肉眼的にも彩度の向上が認められた。そのため Δa がほかより大きく、 ΔE 値も比較的大きな値を示した。これらの抽出成分を取り除くことで、単板全体としては染色性が若干向上することが認められた。1%水酸化ナトリウムでは暗色化したり、白粉が付いたりして、改良にはつながらなかった。

3.3 染料溶液の浸透経路

この木材の染色においては、表面の染色にとどまらずに、木材内部まで染色することが重要である。そのためには染料溶液が浸透して、内部組織まで染色することである。そのことにより、木材に深みのある色を付与する (GERRITEN, 1978) ことが、また切削、彫刻することができる。本節では、染料溶液の浸透経路 (布村, 1966; SIAU, 1971; 横田, 1968) について検討した結果について記す。

木材内部への水溶液の浸透は、一般に、a) 木口面 (切削断面) に開孔するルーメン (細胞内腔) から浸透し、壁孔を通じて隣接するルーメンへ浸透する。b) 内腔へ入った液は細胞壁内へ拡散、そして、c) 細胞壁内から他へ拡散する。また、横田によると、木材中への薬剤などの水溶液の浸透は主に木口面 (細胞横断面) から行われ、横方向からの浸透は針葉樹の場合には全く認められず、広葉樹の場合には極めてわずかである (横田 1968)。布村らは北海道産材及び南洋材について、浸透性の良好な染料である Cedar Brown 水溶液の浸透を研究し、過酷な条件での加圧注入によっても、横方向からの浸透は見られない (布村, 1966) としている。

Table 5. 放射組織の染色
Dyeability of rays

抽出処理		直接染料 Direct dyes		酸性染料 Acid dyes		塩基性染料 Basic dyes	
Solvents for extraction		Congo Red	Direct Sky Blue 6B	Suminol F. Blue R	Supranol F. Scarlet FGN	Safranin OK 7:100	Methylene Blue FZ
1	未処理 Untreated	△ 黒 Black	— 茶 Brown	+ 紫紺 Purple navy blue	+ 淡赤褐 Light reddish brown	+ 暗赤 Dark red	+ 紺 Navy blue
2	水 Water	△ 〃	— 〃	+ 〃	+ 〃	+ 〃	+ 〃
3	熱水 Hot water	△ 〃	— 〃	+ 〃	+ 〃	+ 〃	+ 〃
4	メタノール MeOH	△ 〃	— 〃	+ 〃	+ 赤 Red	+ 〃	+ 〃
5	N-ヘキサン N-Hexane	△ 〃	— 〃	+ 〃	+ 赤褐 Reddish brown	+ 〃	+ 〃
6	アセトン Acetone	△ 〃	— 〃	+ 〃	+ 〃	+ 〃	+ 〃
7	ベンゼン Benzene	△ 〃	— 〃	+ 〃	+ 〃	+ 〃	+ 〃
8	アルコール・ベンゼン EtOH: Benzene (1:2)	△ 〃	— 〃	+ 〃	+ 〃	+ 赤褐 Reddish brown	+ 〃
9	1%水酸化ナトリウム 1% Sodium hydroxide	△ 〃	△ 茶黒 Brownish black	+ 暗紫紺 Deep Purplish Navy blue	+ 暗赤褐 Dark reddish brown	+ 暗赤 Dark red	+ ^o 白粉が付く Yielded white powder

Note) +……濃く染色 Very good +……染色 Good ±……淡く染色 Poor —……染色せず No △……他の色相に染色 dyed but different hue

本実験においても、染料溶液の浸透は横田や布村らが指摘するように、細胞横断面（木口面）から縦軸方向への浸透が主体で、接線断面（板目面）及び径断面（柁目面）からの浸透は極めて悪い。すなわち、木材表面に開孔しているルーメンから浸透した染料は、縦軸方向に隣接する細胞へせん孔板、または壁孔を通じて浸透する経路が主体で、細胞の接線断面や径断面に存在している壁孔は、通路としての機能が極めて悪く、浸透を阻害していることが考えられる。有縁壁孔の場合には心材化の過程で、あるいは木材の乾燥の過程でツールズが膜壁に密着し（SIAU, 1971）、通路としての機能を十分果たしてい

ないものと思われる。木材の接線断面には、放射組織の柔細胞内腔が開孔しているが、これから放射方向に浸透する顕著な傾向も認められない（原田，1983；堀池，1980；乾，1973；佐伯，1982；SIAU，1971；島地，1976；山林，1962）。広葉樹の場合の染料溶液の木材内部への浸透経路をFig.17に示す（基太村，1982a，1989a）。染料溶液は、まず木材表面の細胞横断面（木口面）に開孔するルーメンから（主に広葉樹は道管，針葉樹は仮導管）浸透する^{(*)1}。道管の場合には染料溶液がまず一道管要素に入り，次の道管要素へせん孔板を通して^{(*)2}移動する。一部は微小な壁孔を通して^{(*)3}隣接するルーメンへ浸透する。またルーメンから細胞壁内へ^{(*)4}拡散でわずかつ浸透する。これからも分かるように，細胞の横方向（板目面と柃目面）から染料が浸透することは極めて少ない。

このように染料（水）溶液は矢印で示した経路で浸透するが，実際には木口面である細胞横断面^{(*)1}からでさえ，またルーメンに入っても壁孔を通らない場合が多い。

3.4 染色に適した木材の特性

木材を染色する方法の一つは木材表面の染色であり，ほかの一つは本研究で行う木材内部までの染色である。後者の方法で木材を家具や建築内装の化粧用材，工芸用材として染色する場合，その材料の必要条件としては，次のことがあげられる（基太村，1984）。

第一は木理と色である。木材の美しさは木理にあるといえるほどで，原材料の木理がよいものほど，その評価は高い。色調だけでは貴重材の材質感を出すことはできない。従って，貴重材色，高級材色に

Table 6. 道管の膜壁の染色
Dyeability of vessel wall

抽出処理 Solvents for extraction	直 接 染 料 Direct dyes		酸 性 染 料 Acid dyes		塩 基 性 染 料 Basic dyes					
	Congo Red	Direct Sky Ble 6B	Suminol F. Blue R	Supranol F. Scarlet FGN	Safranin OK 7:100	Methylene Blue FZ				
未 処 理 Untreated	+	赤 Red	±	青白 Bluish white	+	青 Blue	+	赤 Red	+	明るい青 Light blue
冷 水 Water	±	〃	±	〃	+	〃	+	〃	+	〃
熱 水 Hot water	+	〃	±	青白 Pale blue	+	〃	+	〃	+	〃
メタノール Methanol	+	〃	±	青白 Bluish white	+	〃	+	〃	+	〃
N-ヘキサン N-hexane	+	〃	±	青白 Pale blue	+	〃	+	〃	+	〃
アセトン Acetone	+	〃	±	〃	+	〃	+	〃	+	〃
ベンゼン Benzene	+	〃	±	〃	+	〃	+	〃	+	〃
アルコール：ベンゼン Etanol: Benzene (1：2)	+	〃	±	〃	+	〃	+	〃	+	〃
1%水酸化ナトリウム 1% Sodium hydroxide	+	〃	—	+	〃	—	+	〃	+	白粉が付く Yielded white powder

Note) +°…濃く染色 +………染色 ±………淡く染色 —………染色せず
Very good Good Poor No

Table 7. 種々に抽出処理したウダイカンバを Congo Red で染色した場合の色差
Effects of extractions on color differences in Udaikamba wood dyed by Congo Red.

抽 出 処 理 Treatments		ΔL	Δa	Δb	ΔE_H
1	未 処 理 Untreated	0	0	0	0
2	冷 水 Water	+0.22	-0.05	+0.52	0.6
3	熱 水 Hot water	-1.40	-0.80	-1.11	2.0
4	メタノール Methanol	-2.07	+0.24	+0.47	2.1
5	N-ヘキサン N-hexane	-2.30	+0.46	+0.45	2.4
6	アセトン Acetone	+1.50	+0.32	-0.86	1.8
7	ベンゼン Benzene	-1.49	-0.02	+0.31	1.5
8	アルコール：ベンゼン (1 : 2) Ethanol: Benzene(1 : 2)	-3.02	+2.13	+0.54	3.7
9	1%水酸化ナトリウム 1% NaOH	-0.74	-7.85	-2.70	8.3

するには、同一樹種である辺材を心材色にするのが一番よく、次には類似した樹種を用いて染色する方法がよい。なお、染色前の木材は目的とする色より淡色であることが必要である。

第二は、木材内部への染料の浸透性が、均一で良好であることが必要である。木材内部の染色を行う場合には、内部に均一に浸透することが絶対条件である。すなわち、原材料である木材は、その内部まで染料溶液の通路を持つ構造でなければならない。

染料溶液の木材内部への浸透性は樹種によって異なる。南洋材及びパプアニューギニア産材の染料浸透性について研究した結果から調べると、比重の大きい樹種、抽出成分の多い樹種に浸透不良のものの多い傾向が認められた。チロースや抽出成分はルーメンを満たし（原田，1968；佐伯，1982），また壁孔をふさいで浸透を阻害していることが考えられる。染料がよく浸透する材料だけが、染色用木材として使われることになる。

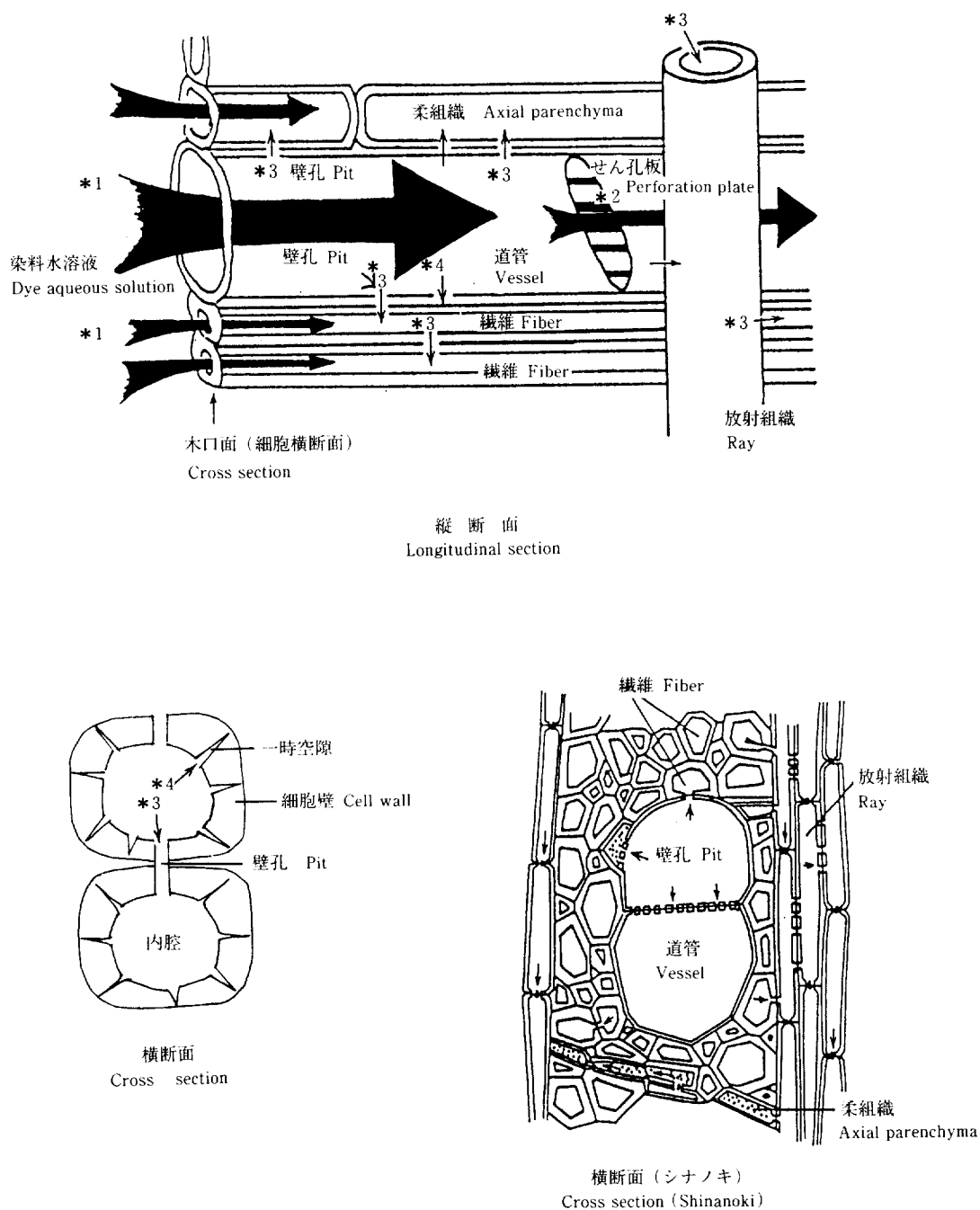


Fig. 17 染料水溶液の木材内部への浸透経路 (広葉樹)
Schematic model for the permeation of dye solution into hard wood.

Table 8 と Table 9 に、吸水率から現される“木材の浸透性”を染料の浸透性と比較するために示した。“木材の浸透性”のよいものは、染料の浸透性がほぼ良好であった。従って、染色用木材の選定に当たって、この“木材の浸透性”を参考にすることができるであろう。ただし、実験の決定に当たっては、基準染料水溶液（浸透性が非常に良好で配合染料である Cedar Brown 61250 の水溶液）の浸透性で調べることにした。その方法については 4.1.1 1) b) に記す。

3.5 結 論

ウダイカンバ単板で行った染色実験から、木繊維は、直接染料（Congo Red, Direct Sky Blue 6B）、酸性染料（Suminol Fast Scarlet FGN）、塩基性染料（Safranin OK 70:100, Methylene Blue FZ）のいずれの染料でもよく染色した。

放射組織は前記の塩基性染料、酸性染料のいずれとも染色しやすかったが、直接染料の Direct Sky Blue 6B では不良であり、Congo Red では黒く染まった。

道管の膜壁は同種属の染料でも、染色されやすい場合と、されにくい場合とがあった。

以上、構成要素の違いにより、染色性に相違があることが明らかになった。このことから、構成組織の染色性は構成成分の染色性と密接な関係があるものと考えられる。本報 2 の実験結果において、リグニンの染色が良好でなかった直接染料による構成要素の染色性を調べると、放射組織（放射柔細胞）、道管膜壁、せん孔板などが染色不良で、これらはリグニン量に富むもの（中野，1979）とされているものであった。また、実際に顕微分光光度計で測定した結果、リグニン量は多かった。

ウダイカンバの各構成成分を種々に抽出処理したのちの染色性の変化については、未処理の染色物をコントロールとした場合、各抽出処理の間には大きな違いはなかった。ただし、酸性染料（Suminol Fast Scarlet FGN）による染色においては、メタノールなどの有機溶媒処理で若干、未処理の場合より濃色となり、染色性の向上がみられた。これらは、抽出成分が除かれてぬれが良好となったために、染色性が向上したものと考えられる。メタノールまたはアル・ベン抽出することで、道管内容物のような不染色が除去されることによる、染色性の変化も見い出された。

染料水溶液の浸透は、細胞横断面（主に木口）から縦軸方向への浸透が主体であり、接線断面及び径断面からの浸透は極めて悪かった。

染色に適した木材の特性として、1. 木理が美しいこと、2. 色が淡色であること、さらに 3. 木材の構造が染料溶液を木材内部まで浸透することのできる通路を持っていることを必要条件とした。

Table 8. パプアニューギニア産材の染料浸透性

Permeability of dyes into Papua New-Guinia wood

樹 種 Species			染料の浸透性* ¹ Permeability of dyes		木材の浸透性* ² Permeability of wood
学 名 Scientific name	一 般 名 Common name		染 料 dyes: Alizarine Brilliant Sky Blue R 182% [FBy]	染 料 dyes: Cedar Brown 61250 [FBy]	
<i>Alstonia scholaris</i>	アルストニア	Cheese wood	◎～○	◎	○
<i>Canarium indicum</i>	カナリウム	Ma-kerm	○	◎	○
<i>Terminalia calamansanai</i>	イエロー ターミナリア	Yellow terminalia	○	◎	○
<i>Terminalia solomonensis</i>	レッドブラウン ターミナリア	Redbrown terminalia	×	◎	○
<i>Octomeles sumatrana</i>	エリマ	Erima	×	◎	○
<i>Elaeocarpus sphaericus</i>	クワンドン	Quandong	×	×	×
<i>Calophyllum vexans</i>	カロフィルム	Calophyllum	×	×	×
<i>Cryptocarya massoy</i>	マソイア	Massoy	○	○	◎
<i>Intsia bijuga</i>	クイラ	Kwila	○	◎	×
<i>Dysoxylum gaudichaudianum</i>	ダイゾックス	Dysox	◎	◎	◎
<i>Antharis toxicaria</i>	アンチアリス	Antiaris	◎	◎	◎
<i>Artocarpus incisus</i>	アルトカルプス	Kapiak	×	◎	◎
<i>Eucalyptus deglupta</i>	カメレレ	Kamerere	×	×	×
<i>Eucalyptus deglupta</i>	カメレレ	Kamerere	×	○	×
<i>Syzygium</i> sp.	ウオーターガム	Jaman	×	×	×
<i>Anthocephalus cadamba</i>	ラブラ	Kelampjan	◎～○	◎	◎
<i>Euodia elleryana</i>	エボジア	Evodia	◎	◎	◎
<i>Pometia Pinnata</i>	タウン	Taun	×	×	×
<i>Pometia Pinnata</i>	タウン	Taun	×	○～×	×
<i>Planchonella thrysoides</i>	プランチョネラ	Planchonella	◎～○	◎	◎
<i>Ailanthus peckelii</i>	ホワイトシリリス	White siris	◎	◎	◎

Note) * 1 : ◎ : 非常によく浸透する。
単板内部まで表面とほぼ同色で均一に染色する。
Excellent.
Equally dyed both surface and interior.

○ : 浸透する。
表面色と同じ色相で木材内部まで染色しているが、表面より内部の方が淡色である
Good.
Interior color is paler than surface color.

× : 浸透が不良である。
(1) 表面の染色は良好であるが、内部に未染色部分がある。
Poor.
Interior color is different from surface.

○～× : 中間の値
Intermediate

* 2 : “木材の浸透性” は水で調べた浸透性 (林業試験場監修, 1982)
“Permeability of wood” is permeability of water into wood (Edited by Forestry and Forest Products Research Institute 1982)

Table 9. 南洋材の染料浸透性
Permeability of dyes into tropical woods

樹 種 Wood Species			染料浸透性 ¹ Permeability of dyes
学 名 Scientific name	一 般 名 Common name		染 料： Alizarine Brilliant Sky Blue R 182 %
<i>Spondias</i> sp.	スポンジアス		◎
<i>Alstonia</i> sp.	アルストニア	Cheesewood	◎
<i>Dyera</i> sp.	ジェルトン	Djelutong	◎
<i>Agathis</i> sp.	アガチス	Agathis	◎
<i>Canarium</i> sp.	カナリウム	Ma-kerm	◎
<i>Terminalia</i> sp.	ターミナリア	Terminalia	◎
<i>Octomeles sumatrana</i>	エリマ	Erima	○～×
<i>Dipterocarpus</i> sp.	アピトン	Apitong	×
<i>Dipterocarpus</i> sp.	クルイン	Keruing	×
<i>Dryobalanops</i> sp.	カプール	Kapur	×
<i>Shorea negrosensis</i>	レッド ラワン	Red lauan	×
<i>Shorea (Rubroshorea)</i> sp.	ライトレッド メランチ	Light Red meranti	○～×
<i>Shorea (Richelioides)</i> sp.	イエロー メランチ	Yellow meranti	×
<i>Shorea (Shorea)</i> sp.	バンキライ	Bangkirai	×
	バラウ	Balau	×
<i>Nothofagus</i> sp.	ニュージーランド ビーチ	New Zealand Beech	◎
<i>Homalium foetidum</i>	マラス	Malas	◎
<i>Gonystylus bancanus</i>	ラミン	Ramin	◎
<i>Calophyllum</i> sp.	カロフィラム	Calophyllum	×
<i>Cratogeomys arborescens</i>	ゲロンガン	Geronggang	×
<i>Litsea</i> sp.	リツェア	Litsea	×
<i>Eucalyptus deglupta</i>	カメレレ	Kamerere	×
<i>Anthocephalus cadamba</i>	ラブラ	Djabon	◎
<i>Pometia Pinnata</i>	タウン	Taun	○
<i>Planchonella</i> sp.	プランチョネラ	Planchonella	◎
<i>Pterocymbium beccarii</i>	アンペロイ	Amberoi	◎
<i>Celtis</i> sp.	セルチス	Celtis	○～×
<i>Tectona grandis</i>	チーク	Teak	×

Note) Table 8 と同じ
refer to Table 8.

4 木材用染料の浸透性

繊維用の染料は、それぞれの繊維のために開発されて、使用されてきた（黒木，1969；VICKERSTAFF，1954）。木材染色の場合には、木材用に作られた染料が特別にないために、繊維用染料の中から木材に適した染料を選択して使用している。その場合、木材内部まで十分に浸透する染料であることが重要である。しかし、木材中への染料の浸透、拡散の機構に関しては明らかでない。そのために本報では、これらのことを明らかにする目的で、浸透性染料の選定、染料分子の木材組織への浸透と拡散、溶媒の種類と染料の浸透、染料溶液の浸透速度について研究した、それらの結果について述べる。ただし、木材浸透性染料の選定の一部は既報（基太村，1982a）のために略す。

4.1 浸透性染料の選定

木材内部まで均一に染色するには、木材内部まで浸透する染料の選定が必要である。化粧材色やカラフルな希望の色を配合するには、木材の基本色であるオレンジや茶系統の色のほか、黄、赤、青など種々の色の染料も必要である。例えば、優良な木材用配合染料であるシーダー系の茶色には、オレンジ、黄味のピンク（サーモンピンク）、黄、ピンク、青と各種の色相が含まれている（基太村，1971b，1986）。

本研究では木材内部への染料水溶液の浸透性と染料の諸性質との関係を知るため、既報（基太村，1982a）につづき、木材浸透性染料の選定を行い、各種酸性染料の木材内部への浸透性について調べた。

4.1.1 実験

本実験ではシナノキ、ウダイカンバ、ハリギリの単板に対する木材内部への染料浸透性を、浸漬法によって検討した。実験は以下の四つの染料別グループに分けて行った。

実験A：“金属錯塩染料を除く、構造式の明らかな酸性染料”を用いた実験。

実験B：“金属錯塩染料を除く、構造式不明の酸性染料”を用いた実験。

実験C：金属錯塩染料を用いた実験。

実験D：配合酸性染料を用いた実験。

1) 供試材料

a. 試料

試料はシナノキ（厚さ0.75mm）、ウダイカンバ（厚さ0.7mm）、ハリギリ（厚さ0.7mm）のスライス単板で、これらは基準染料水溶液の浸透通路を持つ単板であることを確認済み（4.1.1 1)b 参照）のものである。寸法は横40mm×縦50mmである。

b. 基準染料水溶液の単板内部への浸透の確認

木材染色を行う場合には、はじめに、使用する単板が染料溶液の浸透可能な構造を持つ木材であるという確認が必要である。その判定を基準染料溶液で行う。この基準染料には、Cedar Brown 61250 [FBy]を使用した。基準染料水溶液の浸透性は、試料単板を浸漬法で染色し、その染色状態で確かめた。染色条件は浸透性の評価の場合と同じで、方法は次のとおりである。Fig.18のステンレス製の染色槽中にCedar Brown 61250の1%水溶液500mlを入れ、これに試料3樹種（40mm×50mm×0.7～0.75mmの単板計6枚）を中枠にセットして浸漬した。染浴の温度を20℃から90℃まで約25分で上昇させ、90℃で45分間

染色した。2分間流水で水洗し、送風して乾燥後、NT カッターでFig.19に示すように各方向に切り、染色単板の厚さの切り口部分における染色状態をルーペ、または顕微鏡で調べた。内部まで染色していれば、基準染料水溶液の浸透通路を有する単板であるとした。染料にCedar Brown 61250を選んだ理由は、予備テストで種々の樹種を良好に染色する染料であったこと、及び配合染料のためである。単品より配合染料の方がよい理由は、構成染料中に1種でも木材内部に完全に浸透する染料があれば、その目的は達せられるからである。従って、配合染料は単品より基準染料として適している。

C. 染料

実験に供した染料は191種である。耐光堅ろう度がJISなどの規格で、ウールにおいて4級以上を示し、1%水溶液として可溶なものを用いた。

- (1) 実験Aの染料：金属錯塩染料を除き、化学構造式が明らかなもの58種（有機合成化学協会編，1970）。
- (2) 実験Bの染料：化学構造式不明の染料33種。
- (3) 実験Cの染料：金属錯塩染料89種。
- (4) 実験Dの染料：配合酸性染料8種。

2) 染色方法

実験Aと実験Dは同一単板の試料2枚を1組とし、各染料の1%水溶液200ml中に浸漬した。各染料液を20℃から約25分で昇温し、95℃で45分間染色した。染色後は流水で2分間水洗し、送風して乾燥した。染色槽は前出したものと同じステンレス製で、

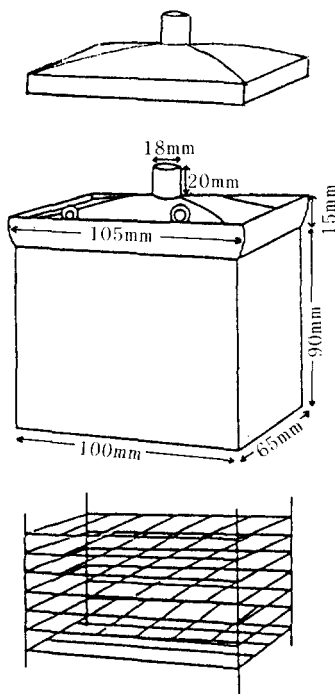


Fig. 18 ステンレス製の染色槽と中枠
Vessel and sample holder for dyeing treatment.

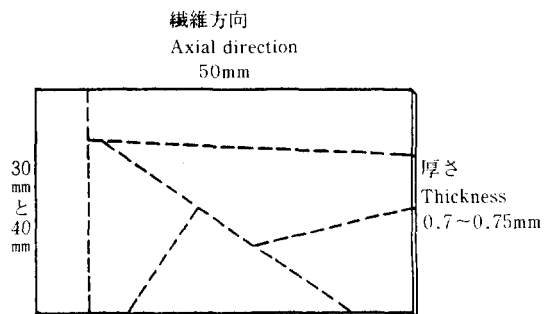


Fig. 19 酸性染料の木材内部への浸透性を判定するための試料単板の切断方法

Cutting diagram for the valuation of acid dye permeability into wood

恒温水槽中に設置した。実験BとCは各染料の1%水溶液500mlにシナノキ、ウダイカンバ、ハリギリの各2枚ずつ計6枚を1組として浸漬した。染色法は実験Aと同じである。

3) 染料水溶液の木材内部への浸透の判定

1)bの基準染料の場合と同じく、染色単板をカッター（前出）で切り、染色単板の厚さ約0.7mmの切り口部分における染色状態を15倍のルーペで、また必要に応じて顕微鏡で調べた。

染料の浸透性の判定基準はFig.20に示した。すなわち、染色状態が単板内部まで表面とほぼ同色で、均一に染色した場合を、“浸透が非常に良好”として◎印で示し、単板内部まで表面色と同じ色相に染色されているが、内部の方が表面より淡色を呈した場合を“浸透が可”として○印で示した。“浸透が不良”の場合は×印で示して、さらに、次の三つの状態に分けた。その一つは、表面の染色は良好であるが内部に未染色の部分がある場合、二番目は、内部まで染色しているが表面と内部の色が異なる場合、三番目は表面も内部の染色も不均一である場合である。

4.1.2 結果及び考察

1) 染料水溶液の木材内部への浸透

実験Aから実験Dまでの各染料水溶液の木材内部への浸透結果を、良好な結果を主にして抜粋し、Table 10に示した。染料水溶液は厚さ0.7mmの単板の場合でも、細胞横断面、すなわち木口面から主に木材内部へ浸透する。

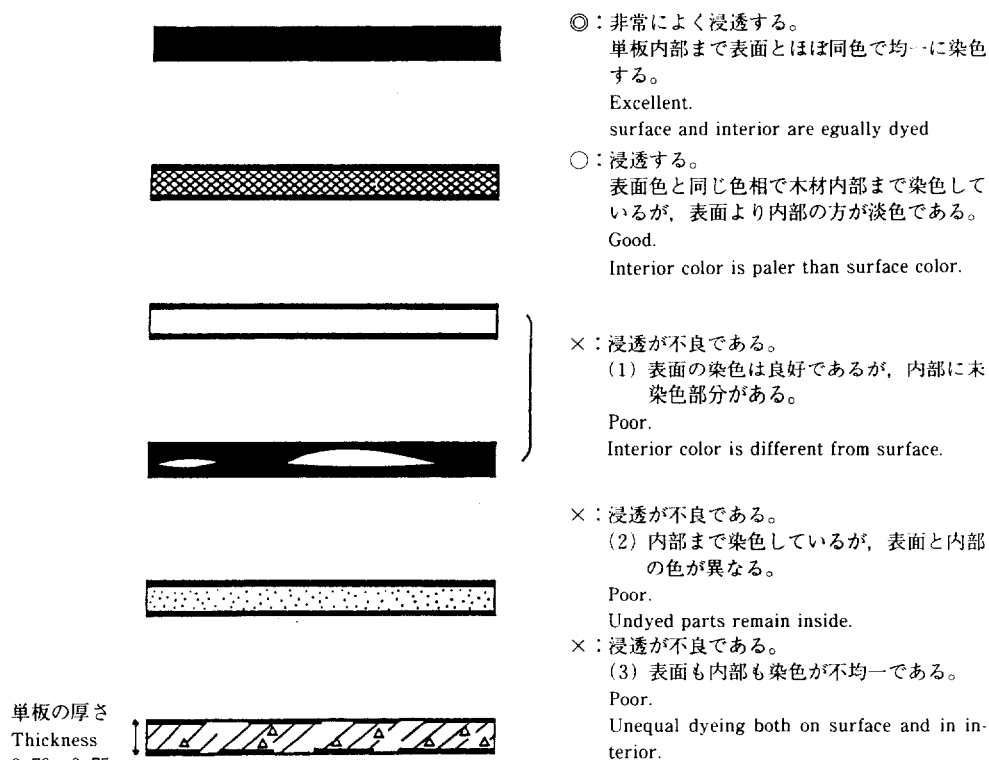


Fig. 20 木材内部への酸性染料の浸透性の判定基準
Criteria of acid dye permeability into wood.

Table 10. 酸性染料の木材内部への浸透性の抜粋¹（基太村 1982a）
 Permeability of acid dyes into wood interior

No.	C. I. Name ²	C. I. No. ²	染料名 Name of dye	樹種 Species		
				シナノキ Shina- noki	ウダイ カンバ Udai- kamba	ハリギリ Hari- giri
1	Acid Yellow 9	13015	Special Yellow (Acilan Yellow)	◎	◎	◎
2	Acid Yellow 49	13015	Aminyl Yellow E 3 GL	◎	◎	◎
3	Acid Yellow 23	19140	Kayaku Tartrazine conc.	◎	◎	×
4	Acid Yellow 23	19140	Special Yellow GGH	◎	◎	◎
5	Acid Orange 7	15510	Kayaku Acid Orange II	◎	◎	◎
6	Acid Orange 10	16230	Solar Light Orange GX	◎	◎	◎
7	Acid Orange 10	16230	Special Orange GX (Acilan Orange GX)	◎	◎	◎
8	Acid Orange 19	14690	Supramin Red GG	○	×	○
9	Acid Orange 56	22895	Supranol Orange G	×	×	×
10	Acid Red 6	14680	Supramin Red B-NG	○	○	○
11	Acid Red 37	17045	Kayacyl Rubinol 3GS	◎	◎	◎
12	Acid Red 42	17070	Supracen Red B	◎	×	○
13	Acid Red 73	27290	Special Croceine MOO	◎	◎	◎
14	Acid Red 265	18129	Kayaku Acid Brilliant Red BL	◎	◎	◎
15	Acid Violet 34	61710 61800	Anthraquinone Violet 1149	◎	○	×
16	Acid Blue 27	61530	Acilan Astrol B 200%	◎	◎	◎
17	Acid Blue 45	63010	Mitusi Alizarine Saphirol B	◎	◎	◎
18	Acid Blue 62	62045	Alizarin Brilliant Sky Blue R 182%	◎	◎	◎
19	Acid Black 1	20470	Acid Blue Black 10B	◎	○	◎

Table 10. (つづき)(Continued)

20	Acid Black 1	20470	Special Black 10BH 125%	◎	○	◎
21	配合酸性染料 Mixed dyes		Cedar Brown 61250	◎	◎	◎
22	配合酸性染料 Mixed dyes		Cedar Brown A 1312N	◎	◎	◎
23	配合酸性染料 Mixed dyes		Nut Brown KDN	◎	○	◎
24	配合酸性染料 Mixed dyes		Mahogany Brown R 131212	◎	◎	◎
25	配合酸性染料 Mixed dyes		Video Black M	◎	◎	◎

Note) 1. 1 % 染料水溶液に試料を浸漬し、20℃から約20分で90℃にし、90℃で45分間染色、流水で2分間水洗、送風して乾燥した。試料の大きさ：(厚さ) 0.7~0.75×40×50mm、試料6枚に染液500ml。浸透性の判定基準についてはFig. 20を参照されたい。

The dyeing condition is : samples in a 1 % aqueous solution of a dye are raised from 20℃ to 90℃ in temperature and are kept for 45 minutes at 90℃. They are then washed in running water for 2 minutes and dried in forced air.

Sample size: 40×50×0.7~0.75 mm, 500 ml dye solution for 6 samples.

Evaluation of permeability: refer to Fig. 20.

*2. C. I.: Color Index.

三樹種の供試材は、基準染料水溶液の浸透通路を内部に有することが確認された単板である。しかし、シナノキの浸透性が示すように、同一樹種でも染料水溶液の浸透性は、染料によって◎印、○印、×印で示されたように、異なった。

Fig.17に染料水溶液の木材内部への浸透経路を示したが、道管や壁孔、壁小孔などの径の単位は μ であるのに対して、染料の大きさは $m\mu$ の単位である。従って、木材の孔は染料の通過に対し、十分な大きさを持っているにもかかわらず、染料により浸透性に良否がある。これは染料の化学構造の相違によって木材との親和力が異なり、染料の選択的吸着の強さが変わるためと考えられる。すなわち、親和力の大きい場合には、選択的吸着を強く起こし、木材の表面だけを染色して木材内部には浸透しない。従って、木材に対する選択的吸着の強さが、木材表面と木材内部の染着度合に差を生じさせるものと考えられる。

染料の浸透の良否と染料分子の大きさ、及び化学構造との関係については、本実験結果から明らかにすることはできなかった。つぎに、染料の浸透性は、製品が違っても染料の Colour Index No. が同じである製品の場合には同じであった。例えば Table 10 の染料番号が 6 と 7 のように、C.I. Name が Acid Orange 10 と両方が同じ場合には木材内部への浸透性は同じであった。これは染料の化学構造式が同じであるから当然と考えられる。そのため、実験に供する染料は、C.I.No. 一つから 1 個の染料を選ぶのを原則とした。しかし、例外として、C.I. Acid Yellow 23, (C.I.No. 19140) の場合には、製品によって浸透性が異なっていた。これは個々の染料添加物の違いによるものと考えられる。

金属錯塩染料は予備実験の結果から、浸透性が悪いことは明らかであった。しかし、一般に繊維用染料として耐光性が優れているため、特に取り上げた。

金属錯塩染料の場合、Table 11に示すように、ウダイカンバ、ハリギリにおいては浸透性の評価が◎印の“浸透が非常に良好”な染料は皆無であり、○印の“浸透が可”の染料は両樹種共に3種ずつであった。シナノキでは10種が◎印で12種が○印の浸透性を示した。シナノキ、ウダイカンバ、ハリギリのうちでは、シナノキが一番浸透性が良好であった。

配合染料はTable 11に示すように、比較的浸透性が良好であった。これは浸透性の良好な染料を配合しているためであろう。配合染料の場合に、構成染料の木材への選択的吸着の度合が異なると、それらの浸透速度も変わってくる。その結果、クロマトグラムのように木材内部で分離を起こすおそれがある。従って、実際に染色するときには染料の分離に注意を拂うことが大切となる。その場合の染料の配合には、浸透速度のほぼ同じ染料を合わせる必要がある。

Table 11. 酸性染料191種の浸透性

染料*1 Type of dyes 樹種名*2 Species 染料の浸透性の評価(染料数) Evaluation of dyes permeability	A			B			C			D			総 数 Total		
	シナノキ Shinanoki	ウダイカンバ Udaikanba	ハリギリ Harigiri	シナノキ Shinanoki	ウダイカンバ Udaikanba	ハリギリ Harigiri	シナノキ Shinanoki	ウダイカンバ Udaikanba	ハリギリ Harigiri	シナノキ Shinanoki	ウダイカンバ Udaikanba	ハリギリ Harigiri	シナノキ Shinanoki	ウダイカンバ Udaikanba	ハリギリ Harigiri
◎ (%)	30	12	16	14	1	1	10	0	0	6	4	4	60 (31)	17 (9)	21 (11)
○ (%)	12	11	8	4	7	6	12	3	3	0	2	2	28 (15)	23 (2)	19 (11)
× (%)	19	38	37	15	25	26	67	86	86	2	2	2	103 (54)	151 (79)	151 (79)
総 数 Total	61			33			89			8			191		

Note) *1 A: 金属錯塩染料を除く構造式の明らかな酸性染料

A: Chemical structure of dyes are known. Metal complex dyes are excepted.

B: 金属錯塩染料を除く構造式の不明な酸性染料

B: Chemical structure of dyes are unknown. Metal complex dyes are excepted.

C: 金属錯塩染料

C: Metal complex dyes.

D: 配合染料

D: Mixed dyes.

*2 シナノキ: *Tilia Japonica* Simk

Shinanoki: ♪

ウダイカンバ: *Betula maximowidziana* Regel

Udaikanba: ♪

ハリギリ: *Kabpanax picutus* Nakai

Harigiri: ♪

◎: 非常によく浸透する。

単板内部まで表面とほぼ同色で均一に染色する。Excellent.

Equally dyed both surface and interior.

○: 浸透する。

表面色と同じ色相で木材内部まで染色しているが、表面より内部の方が淡色である

Good.

Interior color is rather paler than surface color.

×: 浸透が不良である。

(1) 表面の染色は良好であるが、内部に未染色部分がある。

Poor.

Interior color is different from surface.

2) 樹種による浸透性の相違

1)項において、同一樹種であっても染料によって木材内部への浸透性に違いがあることが分かった。なお、同じ実験結果から、同一染料でも樹種により浸透性が異なることが明らかとなった。例えば、Table 10のNo.12のSupracen Red Bの結果はシナノキ(◎)、ウダイカンバ(×)、ハリギリ(○)であり、No.15のAnthraquinone Violet 1149の結果はシナノキ(◎)、ウダイカンバ(○)、ハリギリ(×)となった。このように、ウダイカンバには浸透しない染料もあれば、ハリギリにだけ浸透しない染料もある。しかし、ウダイカンバまたはハリギリに浸透する染料は、シナノキにも浸透する。

このように、同一染料でも樹種によって浸透性が異なった。これは、浸透通路となる各組織の径の太さや、壁孔数や壁孔口の大きさや形などの、木材組織の構造の違いと、抽出成分によるぬれの違いなどの、木材の界面化学的性質の差によるものと思われる。

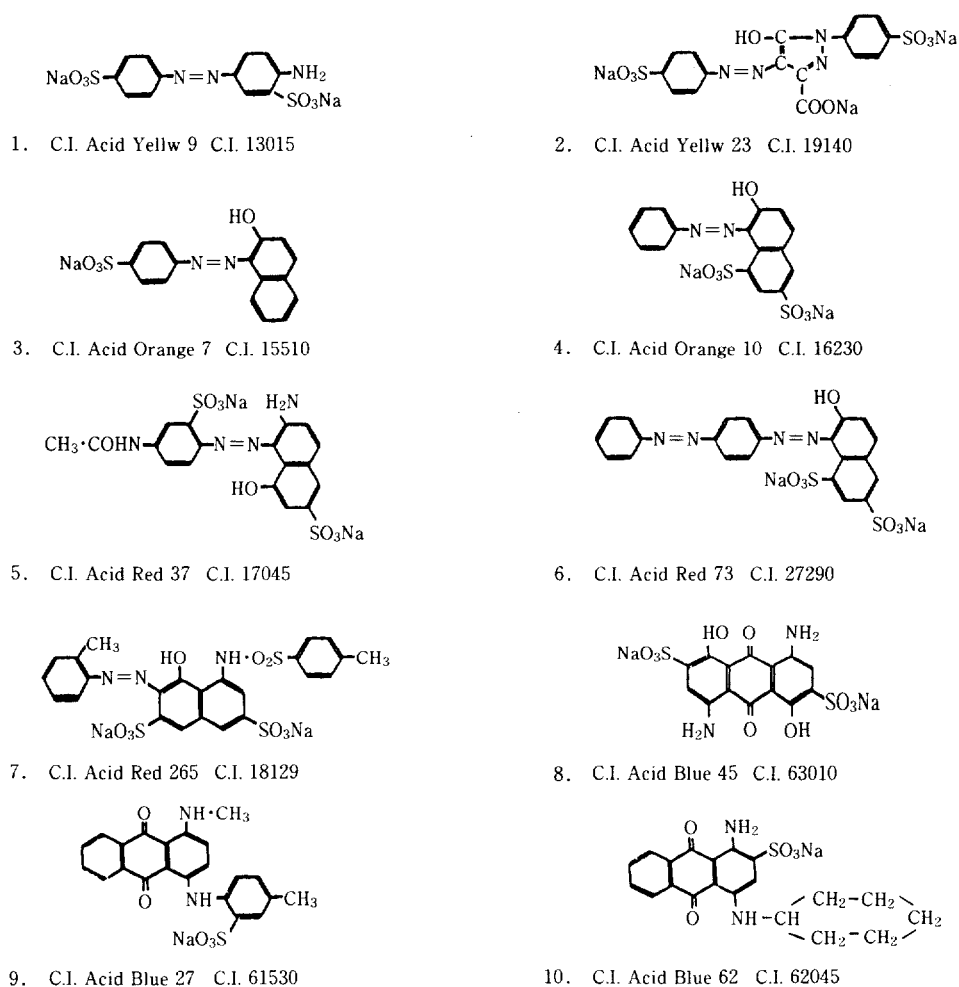


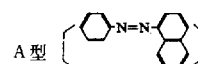
Fig. 21 “非常によく浸透する”染料の構造式
Structural formulae of excellent permeable dyes for wood.

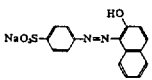
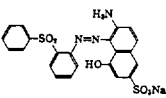
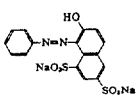
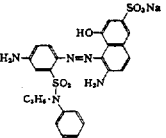
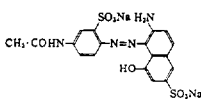
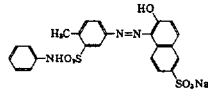
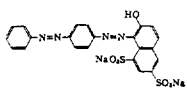
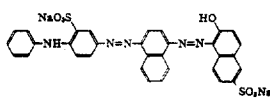
3) 浸透性の評価別染料数

酸性染料を、木材内部の浸透性の評価別に分類して、Table 11に示したが、“浸透が非常に良好”な◎印の染料は191種中、シナノキで60種（31%）、ウダイカンバで17種（9%）、ハリギリで21種（11%）であり、3樹種ともに◎印の染料は13種（5%）のみであった。

浸透性の非常に悪い金属錯塩染料を除いても、シナノキで49%、ウダイカンバで17%、ハリギリで21%となり、木材に浸透する酸性染料の数は少ないことが分かった。しかし、一般に染色温度、染色時間、材の厚さなどの条件の変更で、浸透状態の結果は当然変わる。

Table 12. 酸性染料の木材への浸透性と化学構造式
Permeability of acid dyes (type A) into wood and their structural formulae.



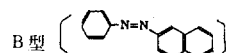
実験 No.	C. I. Name (C. I. No)	染料名 化学構造式 Name of dyes and the formulae	浸透性 Per- meability			実験 No.	C. I. Name (C. I. No)	染料名 化学構造式 Name of dyes and the formulae	浸透性 Per- meability		
			シナノキ Shimok	ウダイカンバ Udaikamba	ハリギリ Harigiri				シナノキ Shimok	ウダイカンバ Udaikamba	ハリギリ Harigiri
9	Acid Orange 7 (15510)	Kayaku Acid Orange II Solar Orange 	◎	◎	◎	22	Acid Red 42 (17070)	Supracen Red B 	◎	×	○
10	Acid Orange 10 (16230)	Solar Light Orange GX Special Orange GX 	◎	◎	◎	36	Acid Violet 11 (17060)	Supramin Bordeaux B 	×	×	×
21	Acid Red 37 (17045)	Kayacyl Rubinol 3GS 	◎	◎	◎	14	Acid Orange 41 (16015)	Acid Nylon Fast Orange GL 	×	×	×
23	Acid Red 73 (27290)	Special Crocein MOO 	◎	◎	◎	60	Acid Black 26 (27070)	Supranol Fast Black VLG 	×	×	×

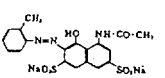
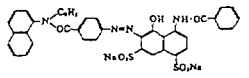
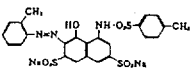
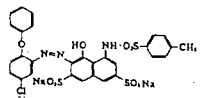
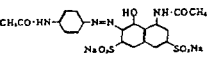
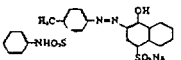
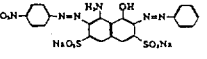
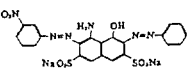
4) 染料の浸透性と化学構造

本実験に使用した染料の浸透性の良否と化学構造との関係について、若干の考察を行った。はじめに、酸性染料の木材内部への浸透性の実験結果 (Table 10) から、3 樹種の試料のいずれにも“浸透性が非常に良好”(◎) な染料を選び、そのうちから既知の構造式をとりあげて Fig. 21 に示す。ついで発色団の基本骨格が同じ染料について比較した。Table 12~16 に示す。表の左側に浸透性の良好なものを、右側に不良のものをあげて比較した。染料分子の大きさや化学構造と浸透性との関係は極めて複雑で、Fig. 21 と Table 12~16 から、単純には結論を導き出すことはできなかった。しかし、Table 12~16 の場合、同系列では、置換基が大きくて分子量が大きいものほど、浸透性が不良となる傾向を認めた。

Table 13. 酸性染料の木材への浸透性と化学構造式

Permeability of acid dyes (type B) into wood and their structural formulae.



実験 No.	C. I. Name (C. I. No.)	染料名 化学構造式 Name of dyes and the formulae	浸透性 Per- meability			実験 No.	C. I. Name (C. I. No.)	染料名 化学構造式 Name of dyes and the formulae	浸透性 Per- meability		
			シナノキ Shinano-ki	ウダイカンバ Udaikamba	ハリギリ Harigiri				シナノキ Shinano-ki	ウダイカンバ Udaikamba	ハリギリ Harigiri
20	Acid Red 35 (18065)	Diacid Supra Red 3B 	◎	○	◎	25	Acid Red 133 (17995)	Supranol Brilliant Red B 167% 	○	×	×
34	Acid Red 265 (18129)	Kayaku Acid Brilliant Red BL 	◎	◎	◎	32 33	Acid Red 249 (18134)	Suminol Milling Brilliant Red B conc. Supranol Brill. Red BB 	◎	○	×
35	Acid Violet 7 (18055)	Diacid Fast Red 6B 	◎	○	◎	12	Acid Orange 19 (14690)	Supramin Red GG 	○	×	○
57 58 59	Acid Black 1 (20470)	Acid Blue Black 10B (2) Acid Blue Black 10B 125% (7) Special Black 10BH 125% 	◎	○	◎	43	Acid Blue 29 (20460)	Acid Nylon Fast Dark Blue B 	×	×	×

4.2 染料分子の木材組織への浸透と拡散

木材の染色は染料溶液が組織中に浸透し、周辺の細胞に染料が吸着されて行われる。この場合、染料と溶媒がほぼ同時に浸透していても染料と木材成分との親和力が大きい場合には、染料分子が選択的に木材表面に初期のうちに吸着されるために、木材内部まで染色されない。本研究では、この選択的吸着の現象、すなわち、染料分子が木材表面に吸着され、溶媒のみが木材内部に浸透するという現象を確かめるために実験を行った。

なお、木材中への染料溶液の浸透には、溶媒がまず先行して浸透し、その後、染料分子が徐々に拡散して染色が行われる現象も考えられる。そのため、この拡散現象の有無に関しても調べた。

4.2.1 実 験

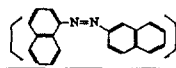
(1) 木材表面への染料分子の吸着と溶媒の浸透

(2) 高含水率木材への染料の拡散

について行った。

Table 14. 酸性染料の木材への浸透性と化学構造式

Permeability of acid dyes (type C) into wood and their structural formulae.

C 型 

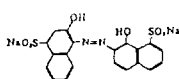
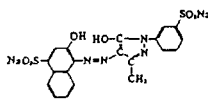
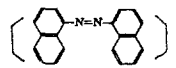
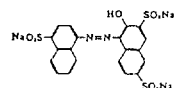
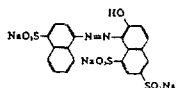
実験 No.	C. I. Name (C. I. No.)	染料名 化学構造式 Name of dyes and the formulae	浸透性 Per- meability			実験 No.	C. I. Name (C. I. No.)	染料名 化学構造式 Name of dyes and the formulae	浸透性 Per- meability		
			シナノキ Shinanoki	ウダイカンバ Udaikamba	ハリギリ Harigiri				シナノキ Shinanoki	ウダイカンバ Udaikamba	ハリギリ Harigiri
50	Acid Blue 158 (14880)	Palatine Fast Blue GGN 	●	○	○	31	Acid Red 186 (18810)	Palatine Fast Pink BN 	○	×	×

Table 15. 酸性染料の木材への浸透性と化学構造式

Permeability of acid dyes (type D) into wood and their structural formulae.

D 型 

19	Acid Red 27 (16185)	Amaranth 	○	○	○	18	Acid Red 18 (16255)	Aizen Brilliant Scarlet 3RH 	○	○	×
----	------------------------	---	---	---	---	----	------------------------	---	---	---	---

1) 供試材料

a. 試料

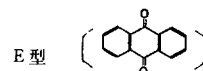
シナノキ, ウダイカンバ, ハリギリのスライズ単板 (厚さ0.65~0.75mm)

b. 染料

Table 17, 18に示した染料をそれぞれ使用した。

Table 16. 酸性染料の木材への浸透性と化学構造式

Permeability of acid dyes (type E) into wood and their structural formulae.



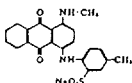
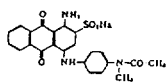
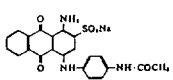
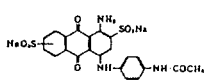
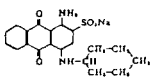
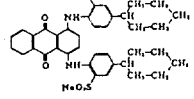
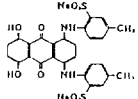
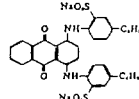
実験 No.	C. I. Name (C. I. No.)	染料名 化学構造式 Name of dyes and the formulae	浸透性 Per- meability			実験 No.	C. I. Name (C. I. No.)	染料名 化学構造式 Name of dyes and the formulae	浸透性 Per- meability		
			シナノキ Shinanoki	ウダイカンバ Udaikamba	ハリギリ Harigiri				シナノキ Shinanoki	ウダイカンバ Udaikamba	ハリギリ Harigiri
42	Acid Blue 27 (61530)	Acilan Astrol B 200% 	◎	◎	◎	45	Acid Blue 41 (62130)	Kayacyl Blue BR 	◎	×	○
44	Acid Blue 40 (62125)	Kayanol Blue N2G 	◎	○	○	40	Acid Blue 23 (61125)	Diacid Alizarin Light Blue 4GL 200% 	◎	×	◎
48	Acid Blue 62 (62045)	Alizarin Brilliant Sky Blue R 182% 	◎	◎	◎	56	Acid Green 44 (61590)	Alizarin Cyanine Green GWA 	○	×	×
56	Acid Green 41 (62520)	Alizarin Cyanine Green 5G 	◎	◎	○	54	Acid Green 27 (61580)	Suminol Milling Green G 	○	×	×

Table 17. 染料の浸透性と染色 I 程終了時単板含水率
 —染料の選択的吸着の相違と浸透性の判定—
 Permeability of dyes and moisture content of veneer samples after dyeing
 — Selective adsorption and permeability of dyes

染料水溶液の染料名 Name of dye in water solution		シナノキ単板 Shinanoki (<i>Tilia japonica</i>)		ウダイカンバ単板 Udaikanba (<i>Betula maximowicziana</i>)		ハリギリ単板 Harigiri (<i>Kalopanax pictus</i>)	
C.I. Name (C.I. No.)	染料名 Name of dye	染料の浸透性 Permeability	含水率 Moisture content (%)	染料の浸透性 Permeability	含水率 Moisture content (%)	染料の浸透性 Permeability	含水率 Moisture content (%)
	コントロール (H ₂ O) Control		151		113		144
配合品 Mixture	Cedar Brown 61250	◎	135	◎	102	◎	139
Acid Orange 7 (15510)	Kayaku Acid Orange II	◎	144	◎	103	◎	143
Acid Blue 138 (62075)	Lanafast Brill. BS	×	151	×	108	×	148
Acid Violet 11 (17060)	Safranine Bordeaux B	×	141	×	103	×	145

Note) ◎：浸透が非常に良好である

Excellent

×：浸透が不良である

Poor

Table 18. 高含水率木材への染料の拡散
Diffusion of dyes into wood of high moisture content

No	樹種 Species		シナノキ Shinanoki (<i>Tilia japonica</i>)			ウダイカンバ Udaikanba (<i>Betula maximowiczana</i>)			ハリギリ Harigiri (<i>Kalopanax pictus</i>)		
	C.I. Name	Days after treatment	5 H 5 days	7 H 7 days	14 H 14 days	5 H 5 days	7 H 7 days	14 H 14 days	5 H 5 days	7 H 7 days	14 H 14 days
	染料名 Name of dye	C.I. No.									
1	スプラセン レッド B Supracen Red B [FBY]	Acid Red 42 17070	◎	◎	—	×	◎	—	○	◎	—
2	アイゼン プリリアント スカーレット 3 RH Aizen Brill Scarlet 3RII [保土谷]	Acid Red 18 16255	○	◎	—	○	◎	—	×	◎	—
3	カヤシル ブルー BR Kayacyl Blue BR [化業]	Acid Blue 41 62130	◎	◎	—	×	◎	—	○	◎	—
4	スミノール ミーリング ボルドー B Suminol Milling Bordeaux B [仕友]	Acid Red 134 24810	×	○	◎	×	○	◎	×	×	◎
5	スプラノール オレンジ G Supranol Orange G [FBY]	Acid Orange 56 22895	×	◎	◎	×	◎	◎	×	×	◎

Note) ◎ : 浸透が非常に良好である。Excellent. ○ : 浸透する。Good. × : 浸透が不良である。Poor.

2) 実験方法

a. 木材表面への染料分子の吸着と溶媒の浸透

Table 17に示した4種類の染料の各1%水溶液（ただし、Lanafast Brill. Blue BSは0.67%, Supramine Bordeaux Bは1%のほかに0.25%）を使用して、シナノキ、ウダイカンバ、ハリギリ単板を、各樹種ごとに単板3枚を1組として重量を測定し、染色した。単板は縦90×横100mmである。染色方法は浸漬法で、室温から90℃まで約20分で上昇させ、90℃で45分間染色した。染色後単板表面の余分な水分を除き、秤量して含水率を求めた。つぎに、送風して乾燥後、各方向に切削し、4.1のFig. 20と同基準で浸透状態を調べた。

b. 高含水率木材への染料の拡散

シナノキ、ウダイカンバ、ハリギリ各1枚ずつの3枚の単板（4×6×約0.7mm）を1組として、2mm Hgで30分間減圧後、250ccの水を導入して放置して、十分に含水した単板を調製した。続いて、水と同量である250ccの1%染料水溶液をその上加えて静かに攪拌し、一定日数（5, 7, 14日間）室温下に放置したのちとり出して、送風乾燥した。前記のaと同様、染色状態から染料の浸透について調べた。

4.2.2 結果及び考察

1) 木材表面への染料の吸着と溶媒の浸透

木材と染料分子との親和力が大きいために、木材表面に強く吸着されて内部まで浸透しない染料がある。それでも浸透通路を持つ樹種であれば、その溶媒は木材内部まで浸透するはずである。このことを確認するために、実験の項に記載した方法に従って、染色直後の含水率を測定し、含水量から浸透性を調べた。その結果をTable 17に示した。Cedar Brown 61250とK.A.Orange IIは、単板（気乾）での浸透

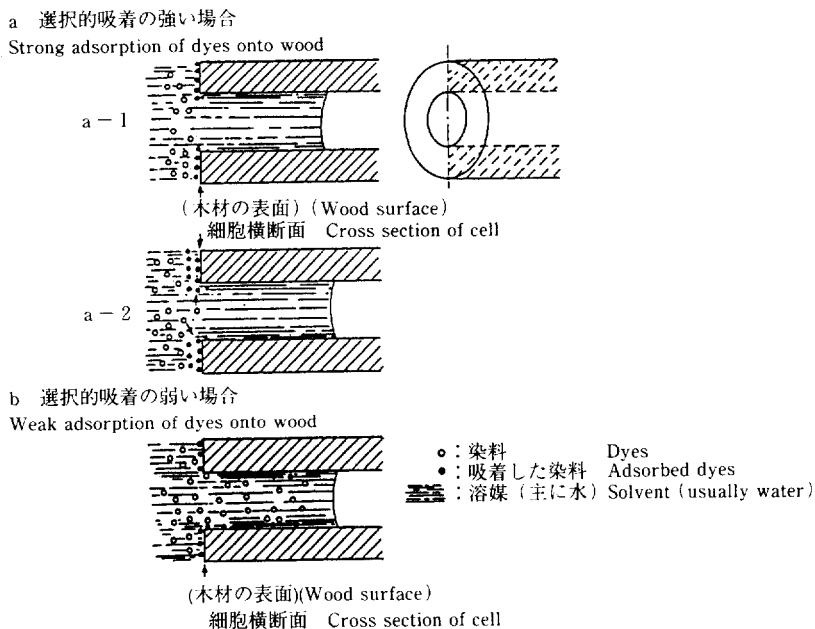


Fig. 22 木材中に浸透する染料の選択的吸着の模式図
Selective adsorption models of dyes onto wood.

性が良好(◎)な染料であり、ほかの二つは浸透不良(×)で、木材表面のみに吸着が認められた染料である。両者の染色直後の含水率を比較すると、いずれの樹種でも大差なく、コントロールともほぼ同じ含水率を示した。このことは浸透不良の染料の水溶液でも、溶媒だけがほかの場合と同様に浸透し、染料分子が選択的に吸着を起こして木材表面に強く吸着したことを示すものである。選択的吸着を模式的に示すとFig. 22のようである。aは選択的吸着が強い場合で、bは弱い場合である。a-1は、染料溶液が木材に接した直後で、単分子層吸着の場合であり、a-2は分子間同志でも吸着・集合が行われる、多分子層吸着の場合の模式図である。Table 17に示した染料No.20 Cedar Brown 61250とNo. 5のKayaku Acid Orange IIは、Fig. 22のbの選択的吸着の弱い場合に当たり、Lanafast Brill. Blue BSとSafranin Bordeaux Bは、Fig. 22のaの選択的吸着の強い場合に当たる。

2) 高含水率木材への染料の拡散

木材の染色に染料分子の拡散も関与しているとすれば、あらかじめ溶媒を十分に含浸させた木材を染料溶液に浸漬したとき、浸透時間が長時間になるほど、浸透が良好になることが予想される。このことを確かめるため、既報(基太村, 1982a)の結果のなかから選んだ浸透性の異なる5種類の染料の染料溶液に、実験方法に従い5, 7, 14日間浸漬して、染料の浸透状況を調べた。その結果をTable 18に示す。この表にみられるように、評価が浸透不良の染料でも浸漬時間を長時間保つことにより、染色が良好となることが認められた。Table 18中の染料、No. 1のSupracen Red BやNo. 3のKayacyl Blue BRは5日後にシナノキに対する浸透が“非常に良好”(◎)であるが、同じ染料でもウダイカンバには“不良”(×)であった。しかし、7日後には“非常に良好”(◎)に変わった。また、No. 4のSuminol.M.BordeauxやNo. 5のSupranol Orange Gのハリギリの場合のように、5, 7日後とも“不良”(×)の場合でも、14日目には“非常に良好”(◎)に変化した。

このことは染料分子の拡散が木材内部で起こっていることを示すものであり、また同一条件で十分な浸透を行うためには、浸漬時間を長時間にする必要があることを示している。

4.3 溶媒の種類と染料の浸透

染料が木材表面に吸着されて浸透不良となる場合に、その吸着力の強さは、使用する溶媒によって異なることが予想された。また、染料の拡散速度も溶媒の種類によって異なるものと考えられた。これらに関する知見を得るため、水、エタノールを用いて浸透性の相違について研究した。

4.3.1 実験

1) 供試材料

a. 試料

ヒノキ、モミ、シナノキの心材片(R.25×T.25×L.60mm)(気乾)を使用した。

b. 染料

Table 19に示した染料を使用した。

2) 実験方法

次の二種類の方法によって行った。

a. 染料の拡散実験

ヒノキ、モミ、シナノキの心材片に、水またはエタノールを減圧下で十分に注入した。次いでこの試料を Table 19 に示した各濃度の染料の水またはエタノール溶液に室温で 1 か月間浸漬し、染料の拡散状態を調べた。

b. 染料の浸透実験

ヒノキ、モミ、シナノキの心材片に、Table 20 に示した各染料の 0.05～0.5% の水溶液、及びエタノール溶液を減圧下で注入し、常圧にもどして 30 分放置した後に染料の浸透状態を調べた。

Table 19. 染料の拡散に及ぼす溶媒の影響
Effect of solvents on diffusion of dyes into wood

溶媒 Solvents	染料名 Name of dye C.I. name C.I. No. 樹種 Species 染料濃度 Concentration (%)	直接染料 Direct dyes					
		Direct Sky Blue 6B C.I. Direct Blue 1 C.I. 24410			Congo Red C.I. Direct Red 28 C.I. 22120		
		ヒノキ Hinoki	モミ Momi	シナノキ Shinanoki	ヒノキ Hinoki	モミ Momi	シナノキ Shinanoki
水 Water	0.5 0.7	○	○	○	××	×	××
エタノール Ethanol	0.5	—	—	—	—	—	—

溶媒 Solvents	染料名 Name of dye C.I. name C.I. No. 樹種 Species 染料濃度 Concentration (%)	酸性染料 Acid dyes			塩基性染料 Basic dyes		
		Suminol Fast Blue R C.I. Acid Blue 117 C.I. 17055			Rhodamine B C.I. Basic Violet 10 C.I. 45170		
		ヒノキ Hinoki	モミ Momi	シナノキ Shinanoki	ヒノキ Hinoki	モミ Momi	シナノキ Shinanoki
水 Water	0.5 0.7	××	××	××	××	×	××
エタノール Ethanol	0.5	○	○	○	○	○	○

Note) 試料 (25×25×60mm) は、溶媒を十分に減圧注入したあと、20℃の染料溶液中に、1 か月間放置した。

Wood samples were immersed in dye solution at 20℃ for one month after impregnation with dyes by a vacuum process.

拡散性 : ○; 良好, ×; 不良, ××; 非常に不良

Diffusion Good Poor Very poor

4.3.2 結果及び考察

ヒノキ、モミ、及びシナノキの心材は空気比較比重計（東芝・ベックマン）によって、樹脂注入が比較的良好であることが知られている（谷口，1976）。本研究では、同じ樹種のヒノキ、モミ、及びシナノキの心材に、あらかじめ水またはエタノールを含浸させておく、4.3.1 2) aの方法により、染料の拡散状態について調べた。その結果を Table 19 に示したが、溶媒の種類によって染料の浸透に差があることが分かった。

直接染料（Direct Sky Blue 6B 及び Congo Red）はエタノールにほとんど不溶であるため、十分な結果を得ることができなかった。酸性染料（Suminol Fast Blue R）、塩基性染料（Rhodamine B）の両者の場合には、いずれもエタノール溶液での浸透が水の場合より良好であった。このことは溶媒の種類によって拡散速度に違いがあること、また木材に吸着された染料分子の溶解度が、溶媒によって異なることに基くと推定される。その詳細については不明である。

つぎに、酸性染料（Suminol Fast Blue R）及び塩基性染料（Rhodamine B）の水溶液、並びにエタノール溶液を試料に減圧下で注入し、常圧にもどしてから30分後に染料の浸透状態を観察した、その結果について Table 20 に示す。

この場合も前実験と同様に、水溶液よりエタノール溶液の方が浸透良好であることが認められた。溶媒の種類は少なかったが、溶媒の種類によって浸透性の異なることが明らかとなった。なお、Rhodamine B では、染料濃度を高くすることによって浸透性が良好となった。

Table 20. 染料の浸透に及ぼす溶媒の影響
Effects of solvents on permeability of dyes into wood

溶媒 Solvents	染料濃度 Concentration (%)	染料名 Name of dye C.I. name C.I. No. 樹種 Species	酸性染料 Acid dyes			塩基性染料 Basic dyes		
			Suminol Fast Blue R C.I. Acid Blue 117 C.I. 17055			Rhodamine B C.I. Basic Violet 10 C.I. 45170		
			ヒノキ Hinoki	モミ Momi	シナノキ Shinanoki	ヒノキ Hinoki	モミ Momi	シナノキ Shinanoki
水 Water	0.5		×	×	×	○	○	○
	0.25		×	×	×			
	0.2					○	○	○
	0.1		×	×	×			
	0.05		×	×	×	×	×	×
エタノール Ethanol	0.5		○	○	○	○	○	○
	0.05		○	○	○	○	○	○

Note) 試料 (25×25×60mm) に染料溶液を減圧 (5 mmHg) 後、注入し、30分放置後に観察した。

Permeability was observed 30 minutes after impregnation with dyes under reduced pressure (5 mmHg).

浸透性 : ○; 良好, ×; 不良, ××; 非常に不良

Permeability Good, Poor, Very poor

4.4 染料溶液の浸透速度

繊維の染色工程には、次の三つの工程が含まれている。すなわち、

1. 染浴から繊維表面への染料の拡散（水溶液中の拡散）。
2. 繊維表面への染料の吸着。
3. 繊維表面に吸着した分子が内部へ向かっての拡散浸透（固体中の拡散）

第1の段階である水溶液中での染料の拡散は、第3の段階である繊維中の拡散よりはるかに速い。例えば、直接染料の水中拡散速度はセルロース中の約1万倍も速い（田中，1961）。第2の吸着段階は第1，第3の段階に比較して極めて速く、ほとんど瞬間的であると考えられている。従って、これらの過程のうちでは、3の拡散浸透が染色の律速段階である。このことは木材の場合にもあてはまると考えられる。従って、浸透速度に与える染料濃度及び染浴温度の影響を明らかにする目的で、本研究を実施した。

4.4.1 実 験

1) 供試材料

a. 試 料

シナノキ単板（北海道産），50×50×2（厚さ）mm。

b. 染 料

酸性染料・Alizarin Brilliant Sky Blue R 182% [FBy] (C.I. Acid Blue 62, C.I. 62045)

2) 実験条件

a. 染料濃度

0.05%，0.1%，0.2%，0.4%，0.8%

b. 染浴の温度

90℃，70℃，50℃

c. 染色時間

15min，30min，60min，90min，120min，150minと続き、染料が完全に浸透するまでの間。

d. 単板含水率

含水率は75%。調整方法は試料を一定の含水率にするため、まず試料に水を計算量（絶乾試料×一定含水率/100＝含水量）になるまで減圧注入し、表面を拭うことによって過剰の水分を除去し、そのあと摺合わせ容器に入れて放置し、試料内の水分を均一化した。

e. 染色法及び浸透時間の測定

試料のシナノキ単板を、温度一定の濃度別染料水溶液に5枚ずつ入れて浸透させ、一定時間ごとに試料を一枚ずつ引き上げて、送風乾燥し、染料の木材内部への浸透距離を調べた。木材内部まで完全に染色された試料が現れた時点を経過時間とした。

4.4.2 結果及び考察

各濃度別染料水溶液について、染色温度90℃，70℃，50℃で染色し、木材内部まで完全に染色される染色時間を求め、その結果をFig. 23に示した。

染色温度90℃のとき、浸透時間は各染色濃度とも1～2時間の範囲内であったが、70℃では3～4時

間と長時間を要し、50℃での浸透時間はさらに長時間19～24時間（0.1%，0.05%では24時間以上）を必要とした。このように、染料の浸透時間には染色温度が大きく影響し、高温ほど浸透時間は早い。

また、同一染色温度で、染料濃度別の浸透時間をみると、染色温度90℃では0.8%の浸透時間と0.05%の浸透時間との差は1時間、70℃でも1時間、50℃では5時間以上だったが、いずれも高濃度程、浸透時間は短かった。すなわち、同一染色温度では高濃度の染料溶液ほど、浸透時間が早くなることが明らかとなった。

4.5 結 論

木材用染料の浸透性及び染色性について、次の結論を得た。

1. 染料はその化学構造の相違によって、同一樹種に対しても木材内部への浸透が異なり、木材への選択的吸着の強い染料ほど、木材内部に浸透しにくい。

配合染料においては、構成染料の種々の選択的吸着の強さの違いが、染料の浸透速度とも関係し、木材内部での不均一な染色の原因となる。

2. 木材内部への染料の浸透は、同一染料でも樹種によって異なる。これは木材の浸透性と木材の界面化学的性質の差によるものと思われる。

3. 浸透が非常に良好な◎印の染料は、供試染料191種中、シナノキで60種（31%）、ウダイカンバで17種（9%）、ハリギリで21種（11%）あり、3樹種を通じては13種（5%）のみであった。これらのうちで金属錯塩染料は非常に浸透しにくく、◎印の非常に浸透が良好な染料は、供試染料89種中、シナノキにおいては10種（11%）のみであり、ウダイカンバとハリギリに対しては皆無であった。

4. 基準染料水溶液が浸透可能な構造を持つ木材中への染料水溶液の浸透において、浸透が良好な染料と不良な染料とがあることが分かった。染料の浸透不良は、染料分子と木材表面の分子との親和性が

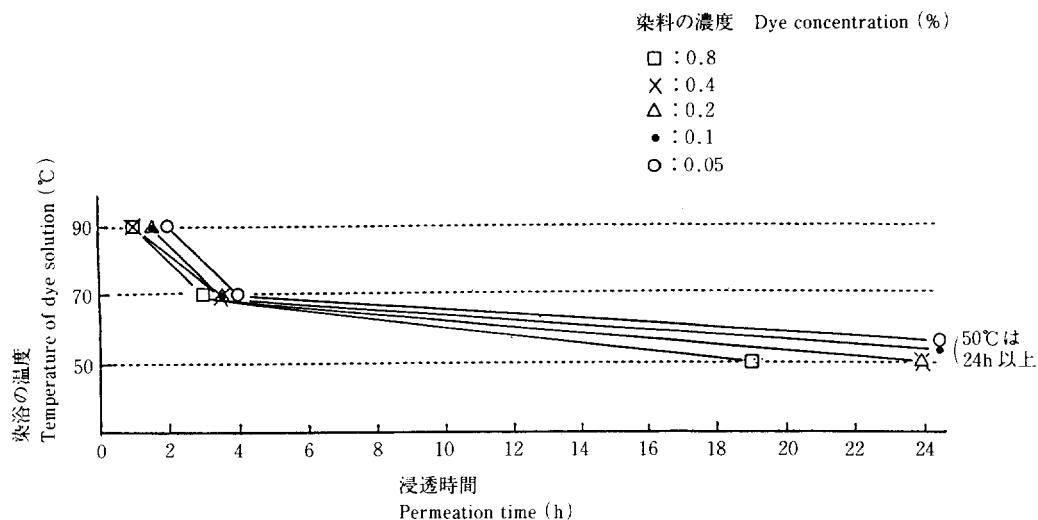


Fig. 23 木材を一定の深さ（2×50×50mm）まで染色するための温度と処理時間の関係
Relation between temperature and time to perform complete dyeing of 2mm thickness × 50mm × 50mm

大きいため、木材表面に強く吸着されるからである。また、染料の分子間相互の集合も考えられる。このように選択的吸着が強い場合でも、溶媒は浸透性のよい染料溶液の場合と同様、また溶媒のみを浸透した場合とはほぼ同様に、移動した。すなわち、染料が選択的吸着を起こした場合、溶媒である水だけが木材内部に浸透することが分かった。

5. 基準染料水溶液が浸透可能な構造を持つ木材において、浸透不良の染料でも長時間浸漬することによって、木材内部への浸透が良好となった。このことから、選択的吸着の起こる染料の木材内部への浸透は、拡散によって行われることが明らかになった。

6. 染料の浸透の良否と、染料分子の大きさ及び化学構造との関係は明らかにできなかった。

5 総 括

木材の染色機構を解明するために、木材と染料と溶媒の特性の究明を行った。

木材の構成成分の染色性については、スギ心材から木粉とその構成成分を調製して、水溶性染料で染色性を調べた。その結果、セルロースの染色性は直接染料（Direct Sky Blue 6B: C.I. Direct. Blue 1, Kayarus Supra Green GG: C.I. Direct. Green 63）で良好、酸性染料（Suminol Fast Blue R: C.I. Acid. Blue 117）では染色不良、塩基性染料（Methylene Blue: C.I. Basic. Blue 9）ではやや良好であった。ヘミセルロースの染色性は、直接染料でやや良好、酸性染料で染色不良、塩基性染料で良好であった。リグニンの染色性は直接染料では困難で、酸性染料、塩基性染料で良好であった。木粉はいずれの染料でも染色した。これは3構成成分がすべての組織に含まれているために、いずれかの染料で染色されるためであると考えられる。

しかし、染料の化学構造と木材構成成分との関係は明らかでない。

セルロースは酸性染料で染色不良であったが、 β , γ -エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドを調製し、 α -セルロース96%の溶解パルプを化学的に処理することにより、染色性が非常に良好となった。このように、木材成分を化学的に処理することにより、染色性の向上が期待できる。

つぎに、ウダイカンバを試料として構成要素別に染色性を調べた。その結果、構成要素の違いにより、染色性に相違のあることが明らかとなった。このことは、構成成分の染色性と密接な関係があるものと結論できる。

つぎに、構成要素の染色結果から分かるように、セルロース、ヘミセルロースの染色性が不良であった酸性染料は、木繊維を初めとしてすべての構成要素を良好に染色した。

一方、リグニンの染色が困難であった直接染料は、構成要素の染色において放射組織、道管の膜壁、せん孔板が染色不良であった。このことは放射組織、道管の膜壁、せん孔板にリグニンが多いことから説明できる。

染色に適した木材の特性については3.4にまとめたが、木材内への染料の浸透を考えると、木材、染料、溶媒の3種類の要因を考える必要がある。そして、染料溶液の木材内部への浸透は本報の研究結果から、Fig. 24に示したような、①木材-溶媒、②溶媒-染料、③染料-木材の三つの相互作用の相関関係で決定されるものと考えられる。

例えば、染色される木材と染色する染料の関係を考えると、木材と染料の親和性が影響して、親和性の強い染料は木材表面に強く吸着されて浸透不良が生じる。しかし、溶媒を選択することにより、例えば水を有機溶媒に変えることで溶媒の溶解力が大きくなれば、染料の選択的吸着は小となり、浸透が良好となってくる。また、溶媒を変えることにより、浸透を妨害する抽出成分が除去されたり、あるいは木材表面のぬれの性質が変わることなどから、浸透が良好となることが認められる。これらは木材と染料の関係③を一定にした場合に、溶媒が変化して染料の浸透を良好にした例である。

つぎに、木材-溶媒①の関係を变えずに、種類の異なる染料を用いることで染料の化学構造を変化させると、②及び③のそれぞれの関係が変化して染料の浸透に影響する(4.1)。

さらに、染料-溶媒②を一定にしても、木材の種類を“浸透性の不良な木材”から“良好な木材”(3.4)に変えることにより、例えば樹種をかえるとか、心材を辺材に代えとかで染料の浸透性を良好にすることができる。また、基準染料水溶液で染料水溶液の浸透可能な構造であることを確かめた木材(4.1.1 1))でも、材により染料の浸透速度が異なるため、同一染料でも樹種を変えることで、同一染料の浸透性の改善が行われる。例えば、ウダイカン

バで浸透不良でも、シナノキに変えることで浸透が良好となった。

染料の木材内部への浸透速度は、染色浴の温度、染料濃度、染色時間などに影響される。

以上のように、木材内部への染料の浸透は木材、染料、溶媒が相互に影響し合って作用している。これらのことを念頭において木材の染色は考えなければならないことが明らかになった。

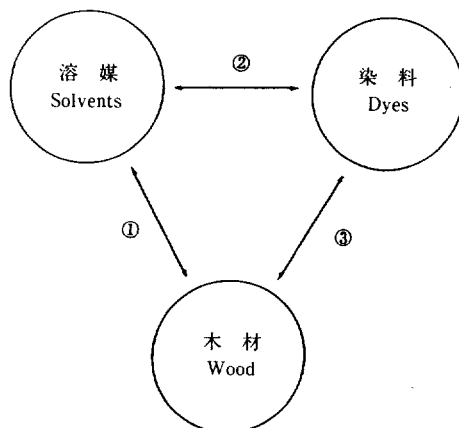


Fig. 24 染料と溶媒と木材の相互作用
Interactions among wood, dyes, and solvents

謝 辞

本研究の遂行に当たり、多くの方々及び組織にご指導及びご援助をいただきましたことを、深く感謝申し上げます。

特に、本研究課題の設定及び進行に多大のご指導とご援助をいただいた、故堀池 清林産化学部林産化学第一科長(1978年没)に心から感謝の意を表します。

さらに、本報告をまとめるに当たり、ご助言とご指導をいただいた、横田徳郎京都大学名誉教授、中野準三東京大学名誉教授、今村博之九州大学教授、及び安江保民岐阜大学教授に厚く感謝申し上げます。

また、試料の単板を提供していただいた内外木材株式会社、染料のサンプルを提供していただいた多くの染料会社に深謝の意を表します。またMWLを提供していただいた旧林業試験場林産化学部広居忠量並びに尾田勝夫の両氏、及び種々のご助言をいただきました旧林産化学部及び木材化工部の方々、特に化学加工科の皆様に厚くお礼申し上げます。

引用文献

- 相沢 正：“木材塗装の設計”，理工出版社，80～102（1969）
- BJOLKMAN, A.: The cellulose solvent cadoxen, *Svensk Papperstidning*, **59**(13), 477-485（1956）
- FENGEL, D. and WEGENER, G.: “Wood, Chemistry, Ultrastructure, Reactions”, Walter de Gruyter, 1-344（1984）
- GERRITSEN, F.: “現代の色彩, 色の視覚的・物理的現象と芸術的表現のための色彩”(富家直, 長谷川敬訳), 美術出版社, 156～158, 161～162（1978）
- 原田 浩：“木材化学”(右田信彦, 米沢保正, 近藤民雄編), 共立出版, 1～5（1968）
- 堀池 清, 基太村洋子：木材の染色, *木材工業*, **29**(5), 188～193（1974）
- ：木材の調色技術, *木工生産*, **19**, 29～35（1977）
- , 黒須博司：“塗装の辞典”(吉田豊彦, 居谷滋郎, 寺沢秀雄, 早船義雄編), 76～88（1980）
- 今村博之：木材フェノール成分と木材加工, *木材工業*, **25**(5), 201～205（1970）
- ：“木材利用の化学”(今村博之, 岡本 一, 後藤輝男, 安江保民, 横田徳郎, 善本知孝編), 共立出版, 76～88, 323～398（1983）
- 乾 一, 中戸莞二：乾燥木材の空隙構造—とくにマクロな空隙およびサブマクロな空隙について—*京大農演報*, **45**, 217～221（1973）
- 甲斐勇二：木材の色について(1)～(2)完, *木材工業*, **30**(7), 291～294, **30**(8), 345～349（1975）
- 亀井益禎：“実用木材加工全書 4, 塗装のデザインと技術”, 森北出版, 256～270（1976）
- 貴島恒夫, 林 昭三：木材に水が浸透する過程の顕微鏡的観察, *木材研究*, **24**, 33～45（1960）
- 後藤君子, 黒須博司, 加藤昭四郎, 基太村洋子, 故堀池 清：パプアニューギニア材の染料浸透性, *林試研報*, 312, 103～104（1980）
- 加藤昭四郎, 黒須博司, 後藤君子, 基太村洋子, 故堀池 清：南洋材の染料浸透性, *林試研報*, 315, 93～104（1981）
- 基太村洋子, 堀池 清：木材の染色性（第1報）, 木材および木材構成成分の染色性, *木材誌*, **17**(7), 292～297（1971a）
- , ———：木材用着色材の分析, *木材工業*, **26**(7), 313～315（1971b）
- , ———：マカンバ・アサダ・ケヤキ材の染色, *木材工業*, **30**(3), 107～110（1975a）
- , ———：木材浸透性染料の選定—酸性染料—, *木材工業*, **30**(7), 21～23（1975b）
- , ———：木材の染色性, 第6回木材の化学加工研究会シンポジウム講演要旨（木材学会）, 1～3（1976）
- ：木材の染色性, 色材, **52**, 389～398（1979）
- , 黒須博司, 岩下 睦：表面化粧的に使われる木材の色調—アンケートのとりまとめ—, *木材工業*, **36**(5), 244～248（1981）
- ：酸性染料の木材内部への浸透（第1報）—木材浸透性染料の選定—, *林試研報*, 319, 47～68（1982a）
- ：“木材工業ハンドブック”, 3版, 林試監修, 丸善, 475～483, 1067（1982b）
- ：“木材利用の化学”(今村博之, 岡本 一, 後藤輝男, 安江保民, 横田徳郎, 善本知孝編), 共立出版, 241～255（1983a）
- ：木材浸透性染料としての酸性染料について, *塗装技術*, **22**(5), 95～103（1983b）
- , 黒須博司, 村山敏博：木材染色の技術体系とその問題点, 第14回木材の化学加工研究会シンポジウム講演集（木材学会）, 25～43（1984）

- ：木材の染色に関する研究，東京大学学位論文，第7746，1～172（1986）
- ：木材染色の基礎と実際，遺伝，**43**(2)，28～33（1989a）
- ，津久井哲夫，長谷川益夫：36回日本学会研発要，310（1989b）
- 近藤民雄：木材の色について，木材工業，**12**，555～559（1957）
- ：木材およびパルプの発色団について，紙パ技協誌，**26**，499～510（1972）
- 黒木宣彦：“染色理論化学”，横書店，71～75，103～110（1969）
- 三村鐘三郎：通発作用ニ依ル木材ノ着色，防腐及耐火法試験，林試研報，21，125～198（1920）
- 中野準三，飯山賢治，畠山兵衛，右田信彦：リグニンの色に関する研究（第1報），木材の抽出成分が
チオリグニンの色に及ぼす影響，紙パ技協誌，**20**，369～376（1966）
- 中野準三：“リグニンの化学—基礎と応用—”（中野準三編），ユニ広報，20～42（1979）
- ：“木材化学”（中野準三，樋口隆昌，住本昌之，石津敦共著），ユニ出版，1～90（1983）
- 日本学術振興会染色加工第120委員会編：“新染色加工講座1，染料・顔料”，共立出版，29～52（1972）
- 日本工業規格：JIS Z 8729-1980，JIS Z 8701-1971，日本工業標準調査会
- 農商務省山林局編纂：“木材の工芸的利用”，林業科学技術振興所，2～29（1982）（大日本山林会1912
の復刻版）
- 西田博太郎：“雑貨染色法”，工業図書，259pp.（1973）（1936の復刻版）
- 野口順蔵，栗原世紀，吉田喜展，西 則雄：工化，**70**，1 032～1 037（1967）
- 布村昭夫，大山幸夫，斉藤光雄：木材の染料注入試験，北海道林産試験場月報，15，16～24（1966）
- 大川 勇，斉藤博子：“工芸技術シリーズNo.8”，神奈川県工業指導所，1～11（1964）
- 大西昭男，久保順嗣，黒崎悌吉，野口順蔵：高分子化学，**25**，618～623（1968）
- 林業試験場監修：“木材工業ハンドブック”，丸善，146～169（1982）
- 佐伯 浩：“木材構造”，日本林業技術協会，211pp.（1982）
- 島地 謙，須藤彰司，原田 浩：“木材の組織”，森北出版，47～（1976）
- SIAU, F. J.: “Flow in Wood”, Syracuse wood science series I, Syracuse University Press, pp.131（1971）
- 祖父江寛：“セルロースハンドブック”（右田伸彦編），朝倉書店，p.577（1958）
- The Society of Dyers and Colourists: “Colour Index”, Volume 5, 3rd Edition, American Association of
Textile Chemists and Colorists, p.200（1985）
- 住本昌之：“木材化学”（中野準三，樋口隆昌，住本昌之，石津敦共著），ユニ出版，228～344（1983）
- 田中隆吉，矢部章彦：“染色，工業化学全書47”，日刊工業新聞社，4～64（1961）
- 谷口 実，古谷 剛：林試研報，282，49（1976）
- VICKERSTAFF, T.: “Physical Chemistry of Dyeing 2”, I.C.I.（1954）（高橋直一，生源寺治雄，根元嘉郎共訳，染
色の物理化学，丸善，1～15，112～147（1961））
- 矢田茂樹，棕代純輔，梶田 照：広葉樹気乾材への液体浸透，京都府大学報，**33**，73～85（1981）
- ，—————：京都府立大学農学部演習林報告，26，43（1982）
- 山林 暹：“木材組織学”，森北出版，115pp.（1962）
- 横田徳郎：木材中の薬剤の浸透，拡散，木材工業，**23**(7)，301～305，358（1968）
- 有機合成化学協会編：“染料便覧”，丸善，307～942（1970）
- WISE, S. E. *et al.*: Paper Trade J., **122**(2)，35—（1946）

Mechanisms of wood dyeing
--- Dyeing Properties of Wood and Wood Components
and Permeability of Dye Solutions ---

KITAMURA, Yoko⁽¹⁾

Summary

Wood dyeing has a long history but in the past was limited to only the surfaces. There have been experiments with the dyeing of forest stands, but there is as yet no commercial application. Industrial dyeing of wood interiors is very difficult. It had been limited to veneers of less than 2mm in thickness.

Fundamental research is needed to develop a technique for successfully dyeing interior areas. This report deals with the following three fundamental aspects of wood dyeing.

1. Dyeing of chemical components of wood.

The reaction of each chemical component of wood to dyeing depends on the types of dyes used. Lignin was not effective with direct dyes but it was successfully dyed with acid or basic dyes. On the other hand, cellulose and hemicellulose could be dyed with direct dyes, but they were not effective at all with acid dyes. Once cellulose was converted to trimethylammonium derivatives, it reacted well to acid dyes.

2. Dyeing properties of xylem elements.

Dyeing properties of each component (e.g., wood fibers, rays, vessels, etc.) of birch were mutually different, so that the existence of each element was well emphasized even after dyeing. The effect of the extractives of each element on dyeing properties was also investigated.

3. Permeability of dyes.

Wood must have paths for dyes to reach its interior. However past experience was shown that paths alone cannot guarantee satisfactory results.

The rate of permeation depends on the dyeing conditions. The dyeing properties of woods are influenced by the interaction among wood, solvent and dyes.

β , γ -エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド処理による D.P. の染色性の変化
Dyeing properties of D.P. treated by β , γ -epoxypropyltrimethylammoniumchloride

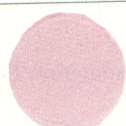
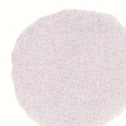
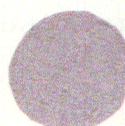
染料名 names of dye 1%溶液(3%酢酸水)90℃, 90min 1% dyes in 3% aq. aceticacid 90℃, 90min	DP の染色性 Dyeing properties of DP		
	反応時のエポキシ試薬の濃度 Concentration of epoxy agent β , γ -エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド β , γ -epoxypropyltrimethylammoniumchloride		
	0%	2%	10%
染料無 Blank 試料 D P Sample: DP Rayonier 社アセテート用バルブ Rayonier co. pulp for acetato (Rayocord-X-G-LD)			
C.I. アシド イエロー 25 C.I. Acid Yellow 25 スミノール ファースト イエロー R conc. Suminol Fast Yellow R conc. 〔住友〕 〔Sumitomo〕			
C.I. アシド レッド 1 C.I. Acid Red 1 ソーラー ファースト レッド 3G Solar Fast Red 3G 〔住友〕 〔Sumitomo〕			
C.I. アシド レッド 104 C.I. Acid Red 104 スプラノール ファースト レッド 3G Supranol Fast Red 3G 〔FBy〕			
C.I. アシド ブルー 117 C.I. Acid Blue 117 スミノール ファースト ブルー R Suminol Fast Blue R 〔住友〕 〔Sumitomo〕			

Photo. 1 DP の染色に対する β , γ -エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドの
前処理の効果

Effects of β , γ -epoxypropyltrimethylammonium chloride on pretreatment of dyeing properties
of dissolving pulp.